

OPTICAL RECORDING MEDIUM AND OPTICAL RECORDING METHOD**Publication number:** JP2003054135**Publication date:** 2003-02-26**Inventor:** MIZUSHIMA TETSUO; YOSHINARI JIRO;
KURIBAYASHI ISAMU**Applicant:** TDK CORP**Classification:****- International:** B41M5/26; G11B7/0045; G11B7/125; G11B7/24;
G11B7/243; B41M5/26; G11B7/00; G11B7/125;
G11B7/24; (IPC1-7): B41M5/26; G11B7/0045;
G11B7/125; G11B7/24**- european:****Application number:** JP20010272671 20010907**Priority number(s):** JP20010272671 20010907; JP20010170055 20010605**Report a data error here****Abstract of JP2003054135**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a write-once type optical recording medium excellent in long-term preservation reliability and regeneration durability, capable of selecting a recording/regeneration wavelength from a wide wavelength region and enabling high speed/high density recording, and a proper recording method at the time of adaptation of the write-once type optical recording medium to a multilayered optical recording medium. **SOLUTION:** The optical recording medium has a laminated recording layer containing a first sub-recording layer and a second sub-recording layer at least one by one. Both of the main component metal of the a first sub-recording layer and the main component metal of the second sub-recording layer have a melting point higher than 500 deg.C and, when both main component metals are mixed, they can form an alloy having a melting point higher than that of each of the main component metals. The main component metals contained in the respective sub-recording layers are diffused to be mixed by the irradiation with laser beam and a recording mark, of which the reflectivity is changed irreversibly, is formed by this mixing.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-54135

(P2003-54135A)

(43) 公開日 平成15年2月26日 (2003.2.26)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード [*] (参考)
B 4 1 M 5/26		G 1 1 B 7/0045	A 2 H 1 1 1
G 1 1 B 7/0045		7/125	C 5 D 0 2 9
7/125		7/24	5 1 1 5 D 0 9 0
7/24	5 1 1		5 2 2 D 5 D 1 1 9
	5 2 2	B 4 1 M 5/26	X
		審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 14 頁)	

(21) 出願番号 特願2001-272671(P2001-272671)

(22) 出願日 平成13年9月7日 (2001.9.7)

(31) 優先権主張番号 特願2001-170055(P2001-170055)

(32) 優先日 平成13年6月5日 (2001.6.5)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000003067

ティーディーケイ株式会社

東京都中央区日本橋1丁目13番1号

(72) 発明者 水島 哲郎

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内

(72) 発明者 吉成 次郎

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内

(74) 代理人 100082865

弁理士 石井 陽一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光記録媒体および光記録方法

(57) 【要約】

【課題】 長期保存信頼性および再生耐久性に優れ、かつ、記録／再生波長を広い波長域から選択することが可能で、また、高速、高密度記録が可能な追記型光記録媒体を提供する。また、このような追記型光記録媒体を多層光記録媒体に適用したときの適切な記録方法を提供する。

【解決手段】 第1の副記録層と第2の副記録層とをそれぞれ少なくとも1層含む積層記録層を有し、第1の副記録層の主成分金属および第2の副記録層の主成分金属は、融点がいずれも500℃以上であり、第1の副記録層の主成分金属と第2の副記録層の主成分金属とは、混合したときに、それぞれの融点より高い融点をもつ合金が生成しうるものであり、レーザービーム照射により、それぞれの副記録層に含有される主成分金属が拡散して混合し、この混合により、反射率が不可逆的に変化した記録マークが形成される光記録媒体。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 1種の金属を主成分とする第1の副記録層と、前記1種の金属以外の金属を主成分とする第2の副記録層とを、それぞれ少なくとも1層含む積層記録層を有し、

第1の副記録層の主成分金属および第2の副記録層の主成分金属は、融点がいずれも500℃以上であり、第1の副記録層の主成分金属と第2の副記録層の主成分金属とは、混合したときに、それぞれの融点より高い融点をもつ合金が生成しうるものであり、積層記録層に記録用レーザービームを照射することにより、それぞれの副記録層に含有される主成分金属が拡散して混合し、この混合により、反射率が不可逆的に変化した記録マークが形成される光記録媒体。

【請求項2】 第1の副記録層および第2の副記録層が、いずれも結晶質である請求項1の光記録媒体。

【請求項3】 第1の副記録層の主成分がA1であり、第2の副記録層の主成分がSbである請求項1または2の光記録媒体。

【請求項4】 積層記録層中において、原子比Sb/A1が1/3〜3である請求項3の光記録媒体。

【請求項5】 記録マークの反射率の熱安定性が、記録マークを除く領域の反射率の熱安定性よりも高い請求項1〜4のいずれかの光記録媒体。

【請求項6】 記録用レーザービームの照射により副記録層の少なくとも1層が溶融する請求項1〜5のいずれかの光記録媒体。

【請求項7】 積層記録層の両側に、無機材料からなる無機保護層が存在する請求項1〜6のいずれかの光記録媒体。

【請求項8】 少なくとも2層の記録層が積層され、他の記録層を通して照射されるレーザービームによって記録/再生が行われる記録層が存在する媒体であり、少なくとも1層の記録層が前記積層記録層である請求項1〜7のいずれかの光記録媒体。

【請求項9】 他の記録層の記録/再生に用いるレーザービームが透過する記録層のうち少なくとも1層が、前記積層記録層である請求項8の光記録媒体。

【請求項10】 請求項8または9の光記録媒体に記録する方法であって、特定のマーク長の信号を記録するに際し、すべての記録層において記録パルスストラテジを同一とし、かつ、各記録層ごとに記録用レーザービームのパワーを最適に制御する光記録方法。

【請求項11】 請求項8または9の光記録媒体に記録する方法であって、特定のマーク長の信号を記録するに際し、すべての記録層において記録用レーザービームのパワーを同一とし、かつ、各記録層ごとに記録用レーザービーム照射時間を最適に制御する光記録方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、追記型記録層を有する光記録媒体と、この光記録媒体に記録する方法とに関する。

【0002】

【従来の技術】近年、高密度高速記録が可能な光記録媒体が注目されている。

【0003】現在、追記型光記録媒体の記録層として有機色素を塗布したものが普及している。しかし有機色素は、低速記録では問題はないが、高速記録を行うためには記録感度が不十分である。また、記録密度を上げるためにレーザ波長を短くしていった場合、使用できる有機色素が各波長で限定されること、および、青色以下の波長での色素の合成が難しいといった問題を孕んでいる。

【0004】無機材料を用いた追記型光記録媒体としては、孔あけ記録や、積層膜における拡散を用いた記録により反射率を変化させて情報を記録する方法等が提案されている。

【0005】孔あけ記録が行われる媒体は、通常、TeやBi等の低融点金属（または合金）からなる記録膜を有する。孔あけ記録の際には、記録膜にレーザービームを照射することによって記録膜を局部的に溶融させる。溶融した低融点金属は表面張力によって盛り上がり、一方、その盛り上がりに囲まれた領域は窪む。この窪んだ領域が記録マークとして利用される。このような孔あけ記録媒体では、溶融金属の移動を妨げないために、いわゆるエアースンドイッチ構造とする必要がある。そのため、製造コストが高くなるほか、CD（コンパクトディスク）やDVD（Digital Versatile Disk）のような再生専用媒体と再生互換性を確保することが実質的に不可能であり、実用性が低い。

【0006】一方、積層した金属膜の拡散・混合による反射率変化を利用した記録媒体は、孔あけ型で用いるエアースンドイッチ構造のような複雑な構造をとる必要が無く、低コスト化が可能な媒体として注目を集めている。

【0007】例えば、特公平4-838号公報には、低融点金属（In、Sn）と固相反応を示す第1の金属膜（Au、Ag）と、前記低融点金属を主成分とする第2の金属膜を積層した記録材料にレーザービームを照射することにより、第1の金属膜と第2の金属膜とを固相で反応させる記録方法が記載されている。同公報には、低融点金属としてInを用いた場合には125℃で固相反応が急激に進み、また、Snを用いた場合には180℃程度で固相反応が進む旨が記載されている。このように比較的低温で反応が進むため、この記録材料では、十分な保存信頼性を確保することは困難である。また、低融点金属と組み合わせるAuおよびAgは、その融点が前記反応温度に比べ著しく高い。したがって、こ

のような組み合わせにおける固相反応では拡散速度が遅くなるので、高速記録には不向きである。

【0008】実公平6-32372号公報には、光学的消衰係数の小さいGe、Te、Bi、Tl、Tiおよびこれらを主成分とする第1の記録層と、これよりも大きな光学的消衰係数をもつTe、Bi、Sn、Au、Sb、Ag、Al、Inおよびそれらを主成分とする合金の第2の記録層とを具備する光ディスクが記載されている。この光ディスクでは、光照射により両記録層が相互拡散して単一層に変化する。同公報の実施例では、第1の薄膜(記録層)をGeから構成し、第2の薄膜(記録層)をAlから構成している。

【0009】特開2000-187884号公報には、ライトワンス型光記録媒体において、記録層が記録媒体の基板側に設けた第1の記録層とその上に設けた第2の記録層の2層からなり、レーザービームの照射により第1の記録層を構成する元素の濃度と第2の記録層を構成する元素の濃度とが逆転する現象を利用して記録を行う光記録媒体が記載されている。第1の記録層を構成する元素は、Sb、Ge、Bi、Te、Se、Siの少なくとも1種であり、第2の記録層を構成する元素は、In、Al、Gaの少なくとも1種である。同公報の実施例では、第1の記録層をGeまたはその合金から構成し、第2の記録層をAlまたはその合金から構成している。同公報には、レーザービーム照射により相互拡散が急激に進行するため、濃度の逆転が生じる旨が記載されている。しかし、このようにレーザービーム照射部位(記録マーク)において元素分布が偏り、安定した混合状態となっていないのでは、十分な保存信頼性が得られるとは思われない。

【0010】特公平4-29135号公報には、レーザービームに対し高い透過率を有する第1の層と、レーザービームを吸収し、かつ上記第1の層と容易に合金をつくる低融点金属を主成分とする第2の層とを有し、レーザービーム照射によって第1の層と第2の層とが合金化する情報記録媒体が記載されている。第1の層はカルコゲナイドガラスから構成され、第2の層はTe、Bi、Sb、In等の低融点金属から構成される。同公報の実施例では、第1の層を Sb_2Se_3 から構成し、第2の層を Bi_2Te_3 から構成している。

【0011】特開平2-235789号公報には、Au、Al、Ag、Pt、Pd、Ni、Cr、Coから選択される元素およびこれらの元素を含む合金から構成される高い反射率をもつ層(反射層)と、カルコゲナイド(Te、Se、S)から構成される低い反射率をもつ層(吸収層または記録層)とを有する光学情報記録部材が記載されている。同公報には、吸収層または記録層において、カルコゲナイドに加え、Ge、Sn、In、Sb、Pb、Cu、Ni、Pd、Co、Si、酸化物、窒化物、炭化物を共存させてもよい旨が記載されている。

同公報には、記録時に、反射層構成元素がカルコゲン化合物を形成する旨が記載されている。同公報の実施例では、Auからなる反射層とTeまたはこれと TeO_2 との混合物からなる記録層との組み合わせ、Alからなる反射層とTeからなる記録層との組み合わせ、NiCrからなる反射層とTeからなる記録層との組み合わせ、Auからなる反射層とSb層およびTe層からなる記録層との組み合わせを用いている。同公報記載の発明では、反射層と記録層との反応により生成するカルコゲン化合物の融点が反射層の融点よりも低くなる(例えばAuの融点は1083℃で、 $AuTe_2$ の融点は464℃)ため、記録マークの熱安定性が十分に高くはならない。

【0012】そのほかにも、特開平5-12711号公報には、高反射率の元素と低融点元素とから構成された第1の記録膜と、第1の記録膜中の低融点元素と合金を生じるような元素を含有する第2の記録膜とを光ディスクが記載されている。同公報の実施例2では、Al-Bi(原子比1:1)層とSb-Se(原子比1:1)層とを積層している。この光ディスクにおける記録時の作用は、Al-Bi層中のBiがSb-Se層側に拡散することによってAlが析出し、その部位で反射率が向上するというものである。

【0013】上記各提案に示される媒体は、いずれも実用化に至っていない。上記各媒体は、保存信頼性や再生耐久性、高速記録について改善の余地があると考えられる。

【0014】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、長期保存信頼性および再生耐久性に優れ、かつ、記録/再生波長を広い波長域から選択することが可能で、また、高速、高密度記録が可能な追記型光記録媒体を提供することを目的とする。また、本発明は、このような追記型光記録媒体を多層光記録媒体に適用したときの適切な記録方法を提供することを目的とする。

【0015】

【課題を解決するための手段】このような目的は、下記(1)～(11)の本発明により達成される。

(1) 1種の金属を主成分とする第1の副記録層と、前記1種の金属以外の金属を主成分とする第2の副記録層とを、それぞれ少なくとも1層含む積層記録層を有し、第1の副記録層の主成分金属および第2の副記録層の主成分金属は、融点がいずれも500℃以上であり、第1の副記録層の主成分金属と第2の副記録層の主成分金属とは、混合したときに、それぞれの融点より高い融点をもつ合金が生成しうるものであり、積層記録層に記録用レーザービームを照射することにより、それぞれの副記録層に含有される主成分金属が拡散して混合し、この混合により、反射率が不可逆的に変化した記録マークが形成される光記録媒体。

(2) 第1の副記録層および第2の副記録層が、いず

れも結晶質である上記(1)の光記録媒体。

(3) 第1の副記録層の主成分がAlであり、第2の副記録層の主成分がSbである上記(1)または(2)の光記録媒体。

(4) 積層記録層において、原子比Sb/Alが1/3~3である上記(3)の光記録媒体。

(5) 記録マークの反射率の熱安定性が、記録マークを除く領域の反射率の熱安定性よりも高い上記(1)~(4)のいずれかの光記録媒体。

(6) 記録用レーザービームの照射により副記録層の少なくとも1層が溶融する上記(1)~(5)のいずれかの光記録媒体。

(7) 積層記録層の両側に、無機材料からなる無機保護層が存在する上記(1)~(6)のいずれかの光記録媒体。

(8) 少なくとも2層の記録層が積層され、他の記録層を通して照射されるレーザービームによって記録/再生が行われる記録層が存在する媒体であり、少なくとも1層の記録層が前記積層記録層である上記(1)~(7)のいずれかの光記録媒体。

(9) 他の記録層の記録/再生に用いるレーザービームが透過する記録層のうち少なくとも1層が、前記積層記録層である上記(8)の光記録媒体。

(10) 上記(8)または(9)の光記録媒体に記録する方法であって、特定のマーク長の信号を記録するに際し、すべての記録層において記録パルスストラテジを同一とし、かつ、各記録層ごとに記録用レーザービームのパワーを最適に制御する光記録方法。

(11) 上記(8)または(9)の光記録媒体に記録する方法であって、特定のマーク長の信号を記録するに際し、すべての記録層において記録用レーザービームのパワーを同一とし、かつ、各記録層ごとに記録用レーザービーム照射時間を最適に制御する光記録方法。

【0016】なお、前記特開2000-187884号公報には、Sbからなる第1の記録層とAlからなる第2の記録層とを組み合わせた選択肢が開示されている。ただし、同公報に開示されているのはあくまでも選択肢だけであり、この組み合わせで実際に媒体を作製して効果を確認しているわけではない。同公報に実施例として記載されているのは、Geまたはその合金からなる第1の記録層と、Alまたはその合金からなる第2の記録層との組み合わせであり、本明細書において比較例として示すように、この組み合わせでは本発明の効果は実現しない。また、同公報には、レーザービーム照射により相互拡散が急激に進行するため、濃度の逆転が生じる旨が記載されているが、本明細書に実施例として示すように、本発明の媒体では、第1の副記録層構成元素と第2の副記録層構成元素とはほぼ均一に混合し、濃度の逆転は生じない。

【0017】ところで、特開平5-159352号公報

には、前記した孔あけ記録が行われる媒体が記載されている。同公報記載の媒体は、多層構造の記録膜を有し、記録膜を構成する各薄膜が互いに溶融、混合したとき、各薄膜を構成する材料よりも溶融温度の高い合金または金属間化合物が生成するものである。同公報記載の記録方法では、記録用エネルギービーム照射により前記記録層を局部的に溶融して孔あけ記録を行った後、記録用エネルギービームより低パワーレベルの保存処理用エネルギービームを、記録膜の全域に照射する。この保存処理用エネルギービームの照射により、記録膜全域が高融点の合金または金属間化合物に変化するため、記録情報の長期保存性が改善される。

【0018】特開平5-159352号公報記載の媒体は、記録膜を構成する各薄膜が互いに溶融、混合したとき、各薄膜を構成する材料よりも溶融温度の高い合金または金属間化合物が生成する点で、本発明の媒体に類似する。しかし、同公報記載の媒体は、孔あけ記録媒体であり、孔あけ記録媒体は前述したように高コストであり、また、実用性が低い。また、同公報の実施例では、(1)Te(融点 $m_p=450^\circ\text{C}$)膜とSn($m_p=232^\circ\text{C}$)との組み合わせ、(2)Te膜とBi($m_p=271^\circ\text{C}$)膜との組み合わせ、(3)Te膜とZn($m_p=419^\circ\text{C}$)膜との組み合わせを用いている。このように各薄膜の融点が低いと、高温環境下での保存時に記録膜中において固相反応による拡散が進行して高融点金属が生成されてしまうので、記録が不可能となってしまう。

【0019】

【発明の実施の形態】本発明の光記録媒体は、少なくとも1層の第1の副記録層と、少なくとも1層の第2の副記録層とを含む積層記録層を有する。第1の副記録層と第2の副記録層とは、相異なる1種の金属を主成分とする。この積層記録層に記録用レーザービームを照射すると、それぞれの副記録層に含有される主成分金属が、照射領域において拡散して混合する。この混合により生じる反応生成物が、照射領域の反射率を変化させるため、ここを記録マークとして利用することができる。前記反射率変化は不可逆的であるため、本発明の媒体は追記型の光記録媒体として利用することができる。

【0020】以下、本発明の好ましい態様である、Alを主成分とする副記録層(以下、Al主成分層)と、Sbを主成分とする副記録層(以下、Sb主成分層)とをそれぞれ少なくとも1層含む積層記録層を有する媒体を中心に説明する。

【0021】記録マーク中において前記主成分金属は混合された状態となっており、金属間化合物として存在するか、金属間化合物は生成しなくても、少なくとも主成分金属同士が結合した状態の混合物として存在すると考えられる。例えば、Al主成分層とSb主成分層とからなる積層記録層の場合、金属間化合物であるAlSbが

生成していると考えられる。ただし、A1Sbのような金属間化合物は、結晶成長している必要はなく、電子線回折によって検出できない程度の結晶質（微結晶状態）であっても本発明の効果は実現する。

【0022】本発明では、記録マーク中の反応生成物の熱安定性が、記録前において副記録層が積層された状態での熱安定性よりも高くなることが特徴である。具体的には、記録マークが既に形成されている積層記録層に、記録マークの形成が可能なパワーレベルの記録用レーザービームを照射したとき、積層記録層では前記混合が生じて反射率が変化し、一方、既に形成されている記録マークは記録用レーザービーム照射により反射率が変化しないことを意味する。A1の融点は660℃、Sbの融点は631℃であり、両者共に単体で熱的に十分に安定であり、しかもレーザービーム照射による溶融が可能である。また、SbとA1との反応により、それぞれの単体よりも融点が十分に高く、低温と高温とで結晶構造が変化しない安定な金属間化合物A1Sb（融点：1060℃）が生成しうる。本発明ではこのように、各副記録層に含有される主成分金属同士が混合したときに、それぞれの主成分金属の融点より高い融点をもつ合金（好ましくは金属間化合物）が生成しうる必要がある。

【0023】そのため、本発明の媒体は、記録後に高温環境下で保存しても、前記反応生成物からなる記録マークが変化しにくく安定である。形成された記録マークを読み出す際には、再生用レーザービームを照射する。再生用レーザービームのパワーは比較的低いが、その照射領域では積層記録層の温度が数十℃程度上がってしまう。熱安定性の低い記録マークでは、再生によって、特に繰り返し再生によって記録マークが変化してしまうが、本発明の媒体では再生によって記録マークは変化しにくく、再生耐久性に優れる。また、本発明の媒体では記録マークの熱安定性が高いため、記録時に隣接トラックの記録マークを消してしまう現象（クロスレイズ）が実質的に生じない。そのため、記録トラックピッチを狭くすることができるので、高密度記録に有効である。

【0024】これに対し、組成の相異なる2層の金属層をレーザービームによって瞬時に加熱して拡散する点では同じであっても、拡散によって生成する生成物が非平衡状態である場合、例えば生成物が共融混合物や準安定構造をもつ場合には、加熱により、あるいは室温での長期間保存により平衡状態への状態変化（例えば相分離）が生じる。そのため、非平衡状態の生成物からなる記録マークは、本発明における記録マークに比べ熱安定性が著しく低くなり、再生耐久性および保存信頼性が悪くなる。

【0025】副記録層は上記主成分金属だけを含有しているもよいが、他の元素が添加されていてもよい。各副記録層における主成分金属の含有量は、好ましくは80

原子%以上、より好ましくは90原子%以上である。副記録層中における主成分金属の含有量が少なすぎると、熱安定の高い記録マークを形成することが困難となる。

【0026】本発明では、Sb主成分層およびA1主成分層を結晶質層として形成することが好ましい。Sb主成分層およびA1主成分層を結晶質層として形成すれば、非晶質層として形成される場合に比べ反射率が高くなるため、記録マークを除く領域の反射率を高くすることができ、その結果、再生出力を高くすることができる。

【0027】副記録層は、スパッタ法や蒸着法などの気相成長法により形成することが好ましく、特にスパッタ法により形成することが好ましい。Sb主成分層をスパッタ法により形成する場合、Sb含有量が多ければ結晶質層として形成される。一方、Sbの結晶化を阻害する元素がある程度以上添加されていれば、Sb主成分層は非晶質層として形成されやすい。Sb主成分層が結晶質となるか非晶質となるかは、Sb主成分層に含有されるSb以外の元素の種類およびその含有量に依存する。Sb主成分層を結晶質層として形成するためには、Sb含有量を好ましくは80原子%以上とし、より好ましくは90原子%以上とし、さらに好ましくは95原子%以上とし、最も好ましくは100原子%とすることが望ましい。なお、スパッタ法を用いれば、A1主成分層は結晶質層として形成することができる。

【0028】ただし、結晶質層として形成されうる組成であっても、後述する多層光記録媒体に適用する場合のように副記録層が厚さ数ナノメートル程度以下と薄い場合には、Sb主成分層およびA1主成分層のいずれもが微結晶構造となることがある。

【0029】A1主成分層に添加される元素としては、Cr、Ti、Niなど、耐食性を向上させる金属元素の少なくとも1種が好ましい。一方、Sb主成分層に添加される元素としては、13 (IIIB)、14 (IVB)、15 (VB)、16 (VIB) の各族に属する元素の少なくとも1種が好ましい。ただし、上述したように、Sb主成分層はSbだけから構成されることが最も好ましい。

【0030】積層記録層中において、A1主成分層とSb主成分層とは接していることが好ましいが、これらの層の間に、他の元素を主成分とする介在層が存在してもよい。前記他の元素としては、A1主成分層またはSb主成分層において添加元素として用いられる前記元素の少なくとも1種が挙げられる。また、介在層は、融点が500～1000℃の範囲内にある化合物から構成されていてもよい。上記介在層の厚さは、好ましくは5nm以下、より好ましくは3nm以下である。介在層が厚すぎると、A1とSbとの混合が妨げられることがある。

【0031】主成分金属の融点は、どの副記録層においても500℃以上とする。融点の低い主成分金属を含有する副記録層が存在すると、再生時および高温環境下で

の保存時に、固相反応による拡散が進行してしまうため、再生耐久性および保存信頼性が悪くなる。

【0032】積層記録層は、これを構成する各副記録層の融点未満の温度においても固相反応により拡散を生じさせて反射率を変化させることが可能である。例えばA1主成分層とSb主成分層との組み合わせでは、400℃以上かつ融点未満の温度で十分な固相反応を生じさせることができる。ただし、高速で記録するためには、拡散速度が速い液相反応による拡散を利用することが好ましいので、記録用レーザービームを照射したときに、副記録層の少なくとも一方が溶融することが好ましく、すべての副記録層が溶融することがより好ましい。その場合に記録感度を高くするためには、主成分金属の融点、副記録層の少なくとも1層において、好ましくはすべての副記録層において、1000℃以下であることが望ましい。なお、前記したようにA1とSbとは融点に近いので、両層を同時に溶融させることは容易である。

【0033】また、記録時の反応を各主成分金属の融点未満の温度で進行させる場合、すなわち固相反応により拡散させる場合、各副記録層の主成分金属の融点が互いに近いことが好ましく、具体的には、各副記録層の主成分金属の融点が幅200℃以下の温度域、特に幅100℃以下の温度域内に収まっていることが好ましい。各主成分金属の融点が近ければ、すべての副記録層を活性化状態にすることができるため、比較的速い速度で拡散が進行する。前記したようにA1とSbとは融点が多分に近い。

【0034】積層記録層の厚さ、すなわちすべての副記録層の合計厚さは、3～50nm、特に3～30nmであることが好ましい。積層記録層が薄すぎると、記録前後において十分な反射率差を確保することが困難となる。一方、積層記録層が厚すぎると、積層記録層の熱容量が大きくなるため、記録感度が悪くなる。

【0035】各副記録層の厚さは、1～30nm、特に2～30nmであることが好ましい。副記録層が薄すぎると、記録前後において十分な反射率差を確保することが難しくなる。一方、副記録層が厚すぎると、積層記録層の全厚が大きくなりすぎるため、積層記録層の熱容量が大きくなって記録感度が低くなってしまふ。各副記録層の厚さは、熱安定性が高く、かつ反射率差の大きい記録マークが形成されるように適宜決定すればよい。例えば、A1主成分層とSb主成分層とを組み合わせる場合、A1とSbとが1:1で結合した金属間化合物が生成すると考えられるので、積層記録層におけるA1とSbとの比率（原子比）が1:1から大きく外れないように、各副記録層の厚さを設定することが好ましい。

【0036】A1主成分層とSb主成分層とからなる積層記録層において、原子比Sb/A1は1/3～3、特に2/5～5/2であることが好ましい。この原子比が小さすぎても大きすぎても、反射率を低下させる混合物

が多分に生成しにくくなり、記録前後での反射率差が多分に大きくなり、その結果、十分に高いCNR (carrier to noise ratio) が得られない。したがって、Sb/A1が上記範囲内となるように、A1主成分層の厚さとSb主成分層の厚さとの比を設定することが好ましい。

【0037】A1主成分層とSb主成分層とを含む積層記録層において、レーザービーム入射側から見て手前側の層は、A1主成分層であってもSb主成分層であってもよい。本発明では、これらのいずれの場合であっても記録および再生に支障はないので、設計の自由度が高い。手前側の層をA1主成分層とすれば、未記録部において高反射率が得られやすくなる。一方、手前側の層をSb主成分層とすれば、記録感度を高くしやすくなる。

【0038】本発明における積層記録層は、青色から赤色までの広い波長域において、記録前後の光学特性が変化するので、記録/再生用レーザービームの波長を広い波長域から選択できる。

【0039】本発明における積層記録層は、熱的には安定であるが、水蒸気やその他のガスに対しては十分に安定とはいえない。そのため本発明の媒体では、積層記録層を一对の無機保護層で挟んだ構造とすることが好ましい。無機保護層は無機材料からなる。この無機材料としては、酸化物、硫化物、窒化物、フッ化物、炭化物、これらの混合物などの各種誘電体が好ましい。誘電体からなる無機保護層を設けて光干渉効果を利用することにより、記録前後での反射率差を大きくすることも可能である。無機保護層の構成材料および厚さは、媒体の光学的設計および熱的設計に応じて適宜決定すればよい。

【0040】また、本発明の媒体では、記録用レーザービーム入射側から見て、積層記録層より奥に反射層を設けることが好ましい。反射層からの戻り光を利用することで、記録前後での反射率差を大きくでき、また、記録感度を高くすることが可能となる。反射層は、金属（半金属を含む）膜や誘電体多層膜などから構成すればよい。反射層の構成材料および厚さは、媒体の光学的設計および熱的設計に応じて適宜決定すればよい。

【0041】また、塵埃や摩耗などの外的要素から媒体を守るために、本発明の媒体の少なくとも一方の面に、樹脂や硬度の高い無機材料などからなるトップコート層やハードコート層を設けてもよい。

【0042】記録マーク形成により反射率が上昇するタイプ（Low to Highタイプ）では、記録前における反射率が低いため、記録する前はトラッキングサーボ信号、フォーカシングサーボ信号が小さい。また、プリビットにおける反射率はさらに低いため、プリビットが保持する信号を再生することが困難である。したがって本発明の媒体は、記録マーク形成により反射率が低下するタイプ（High to Lowタイプ）であることが好ましい。本発明において積層記録層をA1主成分層とSb主成分層と

から構成した場合、記録マークの反射率を未記録領域の反射率より低く設定しやすい。ただし、本発明を透過型の媒体や高反射を必要としない媒体に適用する場合には、Low to Highタイプであってもよい。A1主成分層とSb主成分層とを組み合わせた場合でも、誘電体層による光干渉効果を利用すれば、Low to Highタイプとすることができる。

【0043】次に、多層光記録媒体に本発明を適用する場合について説明する。

【0044】多層光記録媒体は、複数の記録層が、記録／再生用レーザービームに対し透明性を有する透明中間層を介して積層された構造をもち、他の記録層を通して、照射されるレーザービームによって記録／再生が行われる記録層が存在する媒体である。この多層光記録媒体に本発明を適用する場合には、記録層の少なくとも1つを、前記積層記録層とする。なお、そのほかの記録層は、例えば相変化型の記録層であってもよく、プリビットを有する反射層からなる再生専用型の記録層であってもよく、特に限定されない。

【0045】従来、複数の相変化型記録層を積層した多層光記録媒体が提案されている。相変化型記録層では、レーザービーム照射により結晶質記録層を溶融し、これを急冷することにより非晶質記録マークを形成する。記録層を急冷するためには、記録層近傍に金属からなる放熱層を設けることが一般的であり、冷却速度を速くするためには放熱層を厚くする必要がある。しかし、放熱層を厚くすると、放熱層の光透過率が低くなってしまうため、多層光記録媒体には不適当となる。また、相変化型記録層を備える多層光記録媒体において、すべての記録層でジッタを小さくするためには、各記録層ごとに記録時の記録パルスストラテジを最適に制御する必要がある。また、各記録層ごとに熱設計を最適化する必要がある。煩雑である。なお、記録パルスストラテジとは、記録用レーザービームのパワー制御パターンを意味する。一般に、相変化型光記録媒体に記録する際には、記録用レーザービームを記録マークの長さに対応して連続的に照射するのではなく、例えば特開平9-7176号公報に記載されているように、記録マーク形状の制御のため、複数のパルスからなるパルス列として照射し、かつ、パルス列中の各パルスの幅を厳密に制御する場合が多い。この場合のパルス分割の具体的構成を、一般に記録パルスストラテジと呼ぶ。

【0046】これに対し本発明で用いる前記積層記録層は、複数の金属層を同時に溶融させるだけで記録マークを形成することができ、冷却速度を考慮する必要がない。そのため、前記放熱層を設ける必要がない。また、記録パワーマージンが広い。また、高速記録が可能である。また、記録パルスストラテジを厳密に制御する必要がない。また、熱設計に関する自由度が高い。したがって、前記積層記録層は、多層光記録媒体に適しており、

特に、他の記録層の記録／再生に用いるレーザービームが透過する記録層に最適である。したがって、このような記録層のうちの少なくとも1層を、前記積層記録層とすることが好ましい。

【0047】多層光記録媒体では、レーザービーム入射側表面に近いものほど記録層を薄くして、光透過率を高くする設計とすることがある。その場合、各記録層ごとに熱容量や光吸収率が異なることになり、そのため、記録感度も異なることになる。各記録層が相変化型記録層である場合には、各記録層ごとに記録パルスストラテジを厳密に制御することにより、各層における記録感度の違いを補償する必要がある。

【0048】一方、前記積層記録層からなる記録層では記録パルスストラテジの制御が実質的に不要であるため、記録用レーザービームのエネルギーの総量だけを制御すれば記録感度の違いを補償できる。したがって、特定のマーク長の信号を記録するに際し、すべての記録層において記録パルスストラテジを同一とし、かつ、各記録層ごとに記録用レーザービームのパワーを最適に制御するという単純な制御方法が利用できる。また、例えば複数の記録層中に相変化型記録層が存在する場合には、記録パルスストラテジはその相変化型記録層に対応するものに固定し、前記積層記録層に記録する際には記録用レーザービームのパワー制御により対応することにより、相変化型記録層および前記積層記録層のいずれにおいても良好な記録が行える。

【0049】また、記録用レーザービームのエネルギーの総量を制御するために、パルス分割した記録用レーザービームのデューティー比を制御してもよい。すなわち、特定のマーク長の信号を記録するに際し、すべての記録層において記録用レーザービームのパワーを同一とし、かつ、各記録層ごとに記録用レーザービーム照射時間を最適に制御する方法を利用してもよい。

【0050】なお、隣接する記録マーク間における記録用レーザービームのパワーは特に限定されない。通常、DVD-Rのような追記型の媒体では、記録マーク間における記録用レーザービームのパワーは、トラッキングが可能な程度（再生パワーと同程度）まで落とされる。一方、DVD-RWのようなオーバーライトが可能な書き換え型媒体では、隣り合う記録マーク間における記録用レーザービームのパワーは、消去パワーに相当するパワーであり、再生パワーよりも高い。前記積層記録層に対しては、これらのいずれのパワー制御パターンを利用してもよい。

【0051】多層光記録媒体では、サーボ信号やプリビットによる信号の強度を各記録層で揃えるために、各記録層の記録前の反射率がほぼ同じであることが好ましい。具体的には、任意の2層の記録層を選択し、一方の反射率を R_n とし、他方の反射率を R_m としたとき、 $2/3 \leq R_m/R_n \leq 3/2$

であることが好ましい。前記積層記録層は厚さ制御による透過率の調整が容易であり、また、前記積層記録層に加えて誘電体層および/または反射層を設けることにより多重反射条件を容易に制御できる。したがって、本発明を適用した多層光記録媒体では、 R_B/R_A が上記範囲となるように反射率を揃えることが容易にできる。

【0052】多層光記録媒体において、他の記録層の記録/再生に用いるレーザービームが透過する積層記録層は、厚さが好ましくは3~15nm、より好ましくは3~10nmである。薄すぎると、記録前後において十分な反射率差を確保することが困難となる。一方、厚すぎると、光透過率が低くなるため、前記他の記録層の記録/再生に悪影響を与える。

【0053】ところで、記録層の光反射率を記録前において R_B 、記録後において R_A とし、記録層の光吸収率を記録前において A_B 、記録後において A_A とし、記録層の光透過率を記録前において T_B 、記録後において T_A とすると、

$$\text{式1 } R_B + A_B + T_B = R_A + A_A + T_A = 1$$

が成立する。多層光記録媒体において、他の記録層の記録/再生に用いるレーザービームが透過する記録層では、記録前後の透過率がほぼ同じ ($T_B \approx T_A$) であることが好ましい。記録前後で透過率が異なると、その記録層の記録状態に依存して透過光の強度が異なるため、この透過光によって記録/再生が行われる記録層の記録感度および反射率が影響を受けるからである。また、前述したように、光記録媒体はHigh to Lowタイプ ($R_B > R_A$) であることが好ましく、これは多層光記録媒体においても同様である。

【0054】A1主成分層とSb主成分層とを有する前記積層記録層は、High to Lowタイプ ($R_B > R_A$) となる設計において記録前後の透過率をほぼ同じ ($T_B \approx T_A$) にすることが容易にできるので、多層光記録媒体に好適である。

【0055】ところで、 $T_B \approx T_A$ かつ $R_B > R_A$ である場合、前記式1から $A_B < A_A$ となる。すなわち、記録マークの吸収率が、未記録部の吸収率よりも高くなる。したがって、レーザービーム照射時に、記録マークの温度が未記録部の温度より高くなる。そのため、記録マークの熱安定性が低い記録層では、レーザービーム照射時に記録マークの温度が高くなり、その結果、記録マークの反射率が変化する、信頼性に問題が生じることがある。これに対し本発明で用いる積層記録層は、前記したように記録マークの反射率の熱安定性が高い。そのため前記積層記録層では、 $T_B \approx T_A$ かつ $R_B > R_A$ としたために $A_B < A_A$ となっても、信頼性に問題は生じない。

【0056】多層光記録媒体において $T_B \approx T_A$ とする場合、具体的には T_B/T_A が $5/6 \leq T_B/T_A \leq 6/5$ の範囲内にあればよい。 T_B/T_A が小さすぎても大き

すぎても、他の記録層の記録感度や反射率に与える影響が大きくなる。なお、 T_B および T_A は、光干渉効果により制御できる。具体的には、積層記録層の前後に無機保護層(誘電体層)を設け、その光学特性および厚さを制御すればよい。

【0057】一方、他の記録層の記録/再生に用いるレーザービームが透過しない積層記録層、すなわち、レーザービーム入射面から最も遠くにある積層記録層は、光透過率が高い必要はない。ただし、この積層記録層は、そこに到達するレーザービームの強度が全記録層中で最も低いため、記録感度が高い必要がある。したがって、熱容量を小さくするために、この積層記録層は厚さ25nm以下とすることが好ましい。また、この積層記録層からの反射光は、他の記録層によって減衰するため、この積層記録層は反射率が高いことが好ましい。したがって、レーザービーム入射面側から見て、この積層記録層の後ろ側には前記した反射層を設けることが好ましい。また、反射層を設ければ、この積層記録層に戻る記録用レーザービームの量が多くなるので、見かけ上、記録感度を向上させることができる。

【0058】

【実施例】実施例1

サンプルNo. 101

以下の手順で図1に示す構造の光記録ディスクサンプルを作製した。

【0059】基体2には、射出成形によりグループ(深さ40nm)を同時成形した直径120mm、厚さ0.6mmのポリカーボネートを用いた。この基体2において、グループ記録方式における記録トラックピッチは0.74μmである。この基体2上に、Ar雰囲気中においてスパッタ法により第1誘電体層31、積層記録層4、第2誘電体層32およびトップコート層6をこの順で形成した。

【0060】第1誘電体層31は、厚さ80nmとし、組成はZnS-SiO₂(ZnS:80mol%、SiO₂:20mol%)とした。

【0061】積層記録層4は2層構造とし、第1誘電体層31側から、

副記録層41:厚さ10nmのSb層、

副記録層42:厚さ10nmのAl₉₈Cr₂(原子比)層、

とした。この積層記録層中において、原子比Sb/Alは0.54である。なお、この原子比は、密度と副記録層の厚さとから算出した値である。

【0062】第2誘電体層32は、厚さ50nmとし、ZnS-SiO₂ターゲット(ZnS:80mol%、SiO₂:20mol%)を用いてAr雰囲気中スパッタ法により形成した。

【0063】トップコート層6は、紫外線硬化樹脂をスピンコートにより塗布後、紫外線照射により硬化して形

成した。硬化後のトップコート層6の厚さは5 μ mであった。

【0064】サンプルNo.102

積層記録層4を除き、サンプルNo.101と同様にして作製した。積層記録層4は2層構造とし、第1誘電体層31側から、

副記録層41：厚さ7nmの $Al_{99}Cr_2$ （原子比）層、

副記録層42：厚さ13nmのSb層、

とした。この積層記録層中において、原子比Sb/Alは1.01である。

【0065】比較サンプルNo.103

積層記録層4を除き、サンプルNo.101と同様にして作製した。積層記録層4は2層構造とし、第1誘電体層31側から、

副記録層41：厚さ10nmのTe層、

副記録層42：厚さ10nmの $Al_{99}Cr_2$ （原子比）層、

とした。

【0066】比較サンプルNo.104

積層記録層4を除き、サンプルNo.101と同様にして作製した。積層記録層4は2層構造とし、第1誘電体層31側から、

副記録層41：厚さ10nmのGe層、

副記録層42：厚さ10nmの $Al_{99}Cr_2$ （原子比）層、

とした。

【0067】評価

上記各サンプルについて、光ディスク評価装置を用い、基体2を通してレーザービームを入射させて特性評価を行った。

【0068】測定条件

レーザ波長：634nm、

開口率NA：0.6、

線速度：14m/s、

再生パワー：0.9mW

【0069】レーザービームの照射により、それぞれ長さ1.87 μ mのマークとスペースとからなる単一信号を記録し、マークに対応する記録部とスペースに対応する未記録部とからなる記録マーク列を形成した。次いで、この記録マーク列のCNR（carrier to noise ratio）を測定した。また、各サンプルを80℃、80%RHの恒温恒湿槽に50時間保存する保存試験を行い、その後にCNRを測定した。初期CNRと保存後のCNRとを表1に示す。

【0070】

【表1】

サンプル No.	CNR (dB)	
	初期	50時間後
101	61.1	61.0
102	62.2	62.2
103(比較)	58.5	53.0
104(比較)	60.5	54.8

【0071】表1において、サンプルNo.101、No.102は、保存試験によりCNRは劣化していない。また、保存時間を200時間に延長して同様な測定を行ったときも、CNRは劣化しなかった。この結果から、本発明サンプルは保存信頼性が良好であることがわかる。一方、比較サンプルでは、保存試験によりCNRが劣化している。また、保存試験の前後において各サンプルの記録部および未記録部の反射光量を測定したところ、本発明サンプルでは反射光量に変化は見られなかったが、比較サンプルでは記録部の反射光量が変化した。この結果から、比較サンプルでは記録部の状態が変化したためにCNRが劣化したことがわかる。

【0072】また、上記各サンプルに対し、上記記録マーク列を形成した後、CNRを測定し、次いで、サンプルを回転させながら、記録マーク列に出力3mWの直流レーザービームを1分間照射した後、CNRを測定した。この場合も、サンプルNo.101、No.102ではCNRの劣化は見られなかった。この結果から、本発明サンプルは再生耐久性が良好であることがわかる。一方、比較サンプルNo.103、No.104ではCNRが劣化した。

【0073】このとき比較サンプルNo.103では、記録部、未記録部とも反射光量に変化が見られたので、未記録部で拡散・混合が生じると共に、記録部の状態が変化したことがわかる。一方、比較サンプルNo.104では、記録部の反射光量にだけ変化が見られた。すなわち、両比較サンプルでは、記録部の状態が変化したことがわかる。また、比較サンプルNo.103では一方の副記録層をTeから構成しており、Teは融点が450℃と比較的低いため、未記録部でも拡散・混合が進行したと考えられる。

【0074】以上から、Sb主成分層とAl主成分層とを副記録層として用いた場合のみ、記録部が熱的に安定であることがわかる。これに対し、Al主成分層と、TeやGeを主成分とする層とを組み合わせた場合には、記録部が熱的に安定ではないことがわかる。これは、AlとTe、および、AlとGeでは、安定な結合が形成されないためと考えられる。AlとGeとは共融混合物（共融点424℃）を形成しうる組み合わせである。また、AlとTeとは、準安定な金属化合物である Al_2Te_3 を形成しうる組み合わせであるため、高温下での保存または室温での長期間の保存により相分離または構造変化が生じると考えられる。

【0075】なお、サンプルNo.101、No.102、比較サンプルNo.103はHigh to Lowタイプであったが、比較サンプルNo.104はLow to Highタイプであった。

【0076】記録部の状態を分析するために、スライドガラスを基体2とし、この上に、サンプルNo.101と同様に第1誘電体層31、積層記録層4、第2誘電体層32を形成して、分析用サンプルとした。第1誘電体層31および第2誘電体層32はそれぞれ厚さ20nmとし、積層記録層4は、Sb層の厚さを100nmとし、 $Al_{98}Cr_2$ 層の厚さを100nmとした。

【0077】この分析用サンプルを500℃で5分間熱処理し、この熱処理の前後において薄膜X線回折により解析を行った。その結果、熱処理前はSbのピークとAlのピークとが見られたが、熱処理後は、熱処理前には存在していなかったAlSbの(111)面を示すピークがメインピークとなっていた。この結果から、Sb主成分層とAl主成分層とを積層した積層記録層4では、加熱によって拡散が生じて、安定な金属間化合物であるAlSbが形成されることがわかる。

【0078】なお、熱処理後のサンプルに対し再度500℃で5分間熱処理を行ったが、X線回折図形に変化は見られなかった。この結果から、SbとAlとが混合された状態は、Sb主成分層とAl主成分層とが積層された状態よりも熱的に安定なことがわかる。

【0079】実施例2

誘電体層および反射層による効果を調べた。

【0080】サンプルNo.201

図2に示す構造から第2誘電体層32および反射層5を省いた構造のサンプルを、以下の手順で作製した。

【0081】基体2には、サンプルNo.101と同じものを用いた。

【0082】第1誘電体層31は、厚さ60nmとし、組成は $ZnS-SiO_2$ (ZnS :80モル%、 SiO_2 :20モル%)とした。

【0083】積層記録層4は2層構造とし、第1誘電体層31側から、

副記録層41:厚さ7nmの $Al_{98}Cr_2$ (原子比)層、
副記録層42:厚さ13nmのSb層、
とした。

【0084】トップコート層6は、サンプルNo.101と同様に形成した。

【0085】サンプルNo.202

サンプルNo.201の積層記録層4とトップコート層6との間に、第2誘電体層32を設けた構造とした。第2誘電体層32は、厚さ50nmとし、組成は $ZnS-SiO_2$ (ZnS :80モル%、 SiO_2 :20モル%)とした。

【0086】サンプルNo.203

サンプルNo.202の第2誘電体層32とトップコート層6との間に、反射層5を設けた構造とした。反射層5

は、厚さ50nmとし、組成は $Al_{98}Cr_2$ (原子比)とした。

【0087】評価

これらのサンプルに対し、マークおよびスペースをいずれも0.4μmとしたほかは実施例1と同様に記録マーク列を形成した。次いで、保存時間を200時間としたほかは実施例1と同様に保存試験を行い、保存信頼性を評価した。初期CNRと保存後のCNRとを表2に示す。

【0088】

【表2】

サンプル No.	CNR (dB)	
	初期	200時間後
201	64.9	61.9
202	55.1	55.1
203	56.8	56.8

【0089】表2において、積層記録層4を第2誘電体層32で保護しなかったサンプルNo.201は、保存試験によりCNRが劣化している。この結果から、誘電体層で積層記録層を挟んだ構造とすることにより、高湿条件下での積層記録層の劣化が抑えられることがわかる。

【0090】サンプルNo.202およびNo.203に対し実施例1と同様に記録マーク列を形成し、記録部および未記録部の反射光量と記録パワーとの関係を調べた。結果を図3に示す。

【0091】図3に示されるように、反射層を設けた場合、戻り光を利用することによって記録部と未記録部との反射率差(再生信号出力)が大きくなることがわかる。また、反射層を設ければ、記録パワーが小さいときでも大きな反射率差が得られることがわかる。

【0092】また、上記記録マーク列を形成したサンプルNo.203について、反射層5とトップコート層6とをテープにより剥離した後、クロロホルムにより基体2を溶解して除去した。この状態の積層記録層4に対し、透過型電子顕微鏡による観察および電子線回折を行った。その結果、未記録部では、Sb結晶相を示す回折パターンとAl結晶相を示す回折パターン(Al(111)面のピーク)が観察された。一方、記録部ではこれらの回折パターンが観察されなかった。この結果から、記録部ではAlとSbとの混合物がレーザービーム照射により生成されたことがわかる。また、記録部ではSbとAlとが溶解した痕跡が見られた。この結果から、レーザービーム照射部位では積層記録層が厚さ方向の全体にわたって溶解し、溶解拡散が生じたことがわかる。

【0093】上記記録マーク列を形成した上記各サンプルに対し、出力7mWの直流レーザービームを1回照射したところ、記録部の反射光量は変化しなかったが未記録部の反射光量は低下した。このことから、記録部の混合

物のほうが、記録前の積層状態よりも熱的に安定であることがわかる。

【0094】また、上記記録マーク列を形成したサンプルNo. 203を、レーザ波長432nmの光ディスク評価装置で再生したところ、未記録部の反射率32%、変調度65%であった。一方、レーザ波長634nmでは、未記録部の反射率19%、変調度70%であった。この結果から、本発明の媒体は記録/再生用レーザビームの波長を広い波長域から選択できることがわかる。

【0095】実施例3

図4に示す構造の光記録ディスクサンプルを、以下の手順で作製した。

【0096】ポリカーボネートからなる直径120mm、厚さ0.6mmの支持基体20上に、Ar雰囲気中でスパッタ法により反射層5、第2誘電体層32、積層記録層4および第1誘電体層31を順次形成した。

【0097】反射層5は、厚さ50nmとし、組成は $\text{Ag}_{98}\text{Pd}_1\text{Cu}_1$ (原子比)とした。

【0098】第2誘電体層32は、厚さ50nmとし、組成は $\text{ZnS} \cdot \text{SiO}_2$ (ZnS : 80モル%、 SiO_2 : 20モル%)とした。

【0099】積層記録層4は2層構造とし、第1誘電体層31側から、

副記録層41: 厚さ14nmの $\text{Al}_{98}\text{Cr}_2$ (原子比)

層、

副記録層42: 厚さ14nmのSb層、

とした。この積層記録層中において、原子比 Sb/Al は0.54である。

【0100】第1誘電体層31は、厚さ70nmとし、組成は $\text{ZnS} \cdot \text{SiO}_2$ (ZnS : 80モル%、 SiO_2 : 20モル%)とした。

【0101】このサンプルの第1誘電体層31側から、波長810nm、ビームスポット径100 μm のレーザビームを積層記録層4に照射して、幅20mmにわたる一様な記録領域(記録マークと同じ状態)を形成した。次いで、記録領域と未記録領域とについて、第1誘電体層31側からエッチングを行いながらオージェ電子分光により元素分析を行った。この分析により得られた、積層記録層厚さ方向におけるSbおよびAlの分布を、図5および図6にそれぞれ示す。図5および図6は、オージェ電子分光におけるエッチング時間と元素濃度(単位時間あたりのカウント)との関係を示すグラフであり、図5は、記録領域における元素分布、図6は未記録領域における元素分布である。

【0102】図5と図6との比較から、レーザビーム照射によりSbとAlとがほぼ均一に混合したことがわかる。ところで、前記特開2000-187884号公報では、レーザビーム照射により、第1の記録層構成元素の濃度と第2の記録層構成元素の濃度とが逆転する現象を利用することが記載されている。これに対し本発

明では、同公報記載の発明と異なり、図5に示すようにレーザビーム照射部位において元素分布が偏らず安定した混合状態となるため、十分な保存信頼性が得られる。

【0103】実施例4

以下の手順で図7に示す構造の多層光記録ディスクサンプルを作製した。このサンプルは、支持基体20上に、反射層5、第1データ層DL-1、透明中間層TL、第2データ層DL-2および基体2を有し、レーザビームは基体2を通して入射する。各データ層は、レーザビーム入射側から見て、第1誘電体層31、副記録層41、42、第2誘電体層32をこの順に有する。

【0104】支持基体20には、射出成形によりグループ(深さ40nm)を同時成形した直径120mm、厚さ1.1mmのポリカーボネートを用いた。この支持基体20において、ランド・グループ記録方式における記録トラックピッチは0.3 μm である。この支持基体20上に、Ar雰囲気中においてスパッタ法によりデータ層DL-2までの各層を形成した。

【0105】反射層5は、厚さ50nmとし、組成は $\text{Ag}_{98}\text{Pd}_1\text{Cu}_1$ (原子比)とした。

【0106】第1データ層DL-1において、第1誘電体層31は厚さ75nm、第2誘電体層32は厚さ90nmとし、組成はいずれも $\text{ZnS} \cdot \text{SiO}_2$ (ZnS : 80モル%、 SiO_2 : 20モル%)とした。また、副記録層41: 厚さ4nmの $\text{Al}_{98}\text{Cr}_2$ (原子比)層、副記録層42: 厚さ6nmのSb層、とした。この積層記録層中において、原子比 Sb/Al は0.82である。

【0107】透明中間層TLは、紫外線硬化樹脂をスピンコートにより塗布後、グループパターンを有するスタンパで押圧しながら紫外線照射により硬化して形成した。なお、このグループパターンは、支持基体20上のグループパターンと同じとした。硬化後の透明中間層TLの厚さは20 μm であった。

【0108】第2データ層DL-2において、第1誘電体層31は厚さ45nm、第2誘電体層32は厚さ65nmとし、組成はいずれも $\text{ZnS} \cdot \text{SiO}_2$ (ZnS : 80モル%、 SiO_2 : 20モル%)とした。また、副記録層41: 厚さ3nmの $\text{Al}_{98}\text{Cr}_2$ (原子比)層、副記録層42: 厚さ5nmのSb層、とした。この積層記録層中において、原子比 Sb/Al は0.91である。

【0109】次いで、第2データ層DL-2上に、紫外線硬化樹脂をスピンコートにより塗布し、紫外線照射により硬化して基体2を形成した。硬化後の基体2の厚さは90 μm であった。

【0110】評価

このサンプルについて、光ディスク評価装置を用い、以下の条件で各データ層のグループ内にランダム信号を記

録して、反射率およびジッタを測定した。

【0111】測定条件

レーザ波長：405nm、

開口率NA：0.85、

記録信号：1-7変調（ビット長0.13μm）、

記録線速度：11.4m/s、

再生線速度：6.5m/s、

記録パワー：表3に示す値、

再生パワー：0.5mW

【0112】記録パルスストラテジは、nT信号のパルス数がn-1となる2値パルス列を用い、先頭パルスの幅は0.6T、それ以外のパルスの幅は0.5Tとした。すなわち、2T信号はパルス数1とし、8T信号はパルス数7とし、パルス間におけるパワーは上記再生パワーとした。

【0113】測定結果を表3に示す。なお、表3に示すジッタはクロックジッタである。このクロックジッタは、再生信号をタイムインターバルアナライザ（横河電機株式会社製）により測定して「信号の揺らぎ（σ）」を求め、検出窓幅をTwとして、 σ/Tw （%）

により算出した。クロックジッタが10%以下であれば、信号品質に問題はないといえる。

【0114】

【表3】

	記録パワー (mW)	反射率(%)		ジッタ (%)
		未記録部	記録部	
DL-1	9.6	10.7	4.2	9.6
DL-2	7.0	11.3	4.6	9.3

【0115】表3に示すように、記録前（未記録部）の反射率は両データ層でほぼ等しく、いずれも10%以上と十分に高い。そのため、両データ層共に、トラッキングエラー信号などのサーボ信号の出力が十分に高かった。また、両データ層共に、High to Lowタイプであり、記録部で反射率が4%程度まで低下しており、変調度は60%程度で再生信号出力が十分に高くなっている。また、両データ層に記録する際に、記録パルスストラテジは同じものとし、記録パワーだけを制御することにより、いずれのデータ層においてもジッタが10%以下となり、良好な信号品質が得られている。

【0116】第2のデータ層DL-2に、数ミリメートルの幅でランダム信号を記録し、記録前後の透過率を比較した。その結果、記録前の透過率 T_0 は49%、記録後の透過率 T_1 は50%であった。すなわち、この第2のデータ層DL-2は、透過率が記録によってほとんど変化しない。また、第2のデータ層DL-2にランダム信号を記録する前に、第1のデータ層DL-1に対し記録および再生を行い、ジッタを測定した。さらに、第2

のデータ層DL-2にランダム信号を記録した後も、第1のデータ層DL-1に対しジッタを測定した。このとき、第2のデータ層DL-2の記録部を透過させて、第1のデータ層DL-1にレーザービームを照射した。これらの測定により得られた記録パワーとジッタとの関係を、図8に示す。図8から、第2のデータ層DL-2の記録前後において、第1のデータ層の記録感度およびジッタはそれぞれ同等であることがわかる。また、第1のデータ層DL-1の反射率および信号のエンベロープも、第2のデータ層DL-2への記録によってほとんど影響を受けなかった。これらの結果から、記録層の透過率が記録によってほとんど変化しない場合、多層光記録媒体において安定した記録/再生特性が得られることが明らかである。

【0117】第1のデータ層DL-1に対する記録の際に、先頭パルスの幅を0.3Tに、それ以外のパルスの幅を0.25Tにそれぞれ変更し、かつ、記録パワーを第2のデータ層への記録時と同じ7.0mWに変更したところ、ジッタは9.8%となり、やはり良好な信号品質が得られた。この結果から、複数のデータ層に記録する際に、記録パワーを固定した状態で記録用レーザービーム照射時間だけ制御すれば、ジッタを十分に小さくできることがわかる。

【0118】この実施例におけるデータ転送レートは、記録時70Mbps、再生時40Mbpsに相当する。また、記録容量は、2層のデータ層全体で45GBに達する。このデータ転送レートおよび記録容量は、現在実用化されている光ディスクに対し著しく大きい。しかも、記録時の上記データ転送レートは、光ディスク評価装置のレーザー駆動部の性能限界によって決定されたものであり、本発明サンプルにおける限界ではない。すなわち本発明サンプルは、より高いデータ転送レートを実現するポテンシャルをもっている。

【0119】なお、データ層の光透過率を10%以上向上させたサンプルでも、記録が可能であった。この結果から、本発明は3層以上の記録層を有する多層光記録媒体にも適用可能であることが明らかである。

【0120】第1のデータ層DL-1にランダム信号を記録した後、線速度を6.5m/sとして1.5mWのレーザービームを照射して再生を行ったところ、未記録部の反射率がやや低下した。この反射率の低下は、固相反応により副記録層間で元素拡散が生じた結果と考えられる。しかし、記録部では反射率変化は認められなかった。なお、この実施例では、高NA（0.85）の対物レンズにより短波長（波長 $\lambda=405\text{nm}$ ）のレーザービームを照射しているため、 λ/NA に比例するレーザービームスポット径はかなり小さい。そのため、出力1.5mWのレーザービームであっても、ビームスポット内における単位面積当たりのエネルギーはかなり高くなる。

【0121】

【発明の効果】本発明では、保存信頼性および再生耐久性が高く、また、記録/再生波長を広い波長域から選択することが可能で、また、高速、高密度記録が可能な追記型光記録媒体が実現する。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明が適用される光記録媒体の構成例を示す部分断面図である。

【図2】本発明が適用される光記録媒体の構成例を示す部分断面図である。

【図3】記録パワーと媒体の反射光量との関係を示すグラフである。

【図4】本発明が適用される光記録媒体の構成例を示す部分断面図である。

【図5】積層記録層の記録領域におけるオージェ電子分光分析の結果を示すグラフである。

【図6】積層記録層の未記録領域におけるオージェ電子分光分析の結果を示すグラフである。

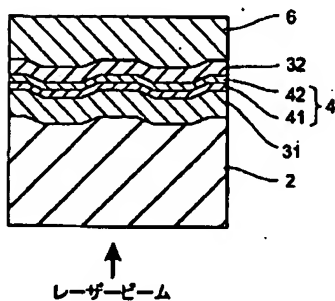
【図7】本発明が適用される多層光記録媒体の構成例を示す部分断面図である。

【図8】図7に示す構造の媒体において、第1のデータ層DL-1に対し記録/再生を行ったときの記録パワーとジッタとの関係を示すグラフである。

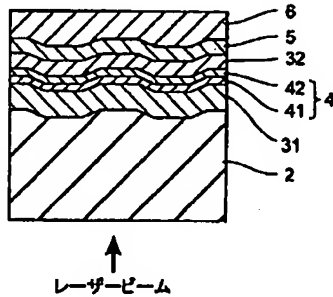
【符号の説明】

- 2 基体
- 20 支持基体
- 31 第1誘電体層
- 32 第2誘電体層
- 4 積層記録層
- 41、42 副記録層
- 5 反射層
- 6 トップコート層
- DL-1、DL-2 データ層
- TL 透明中間層

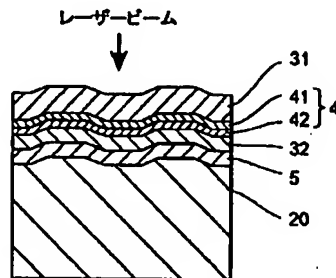
【図1】



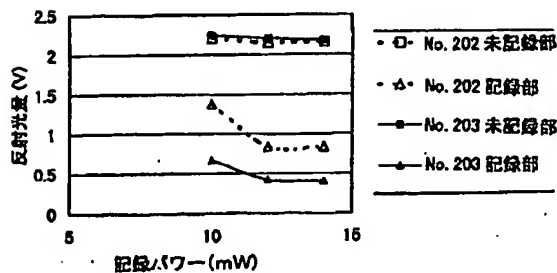
【図2】



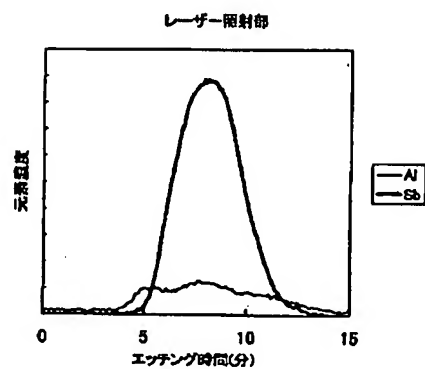
【図4】



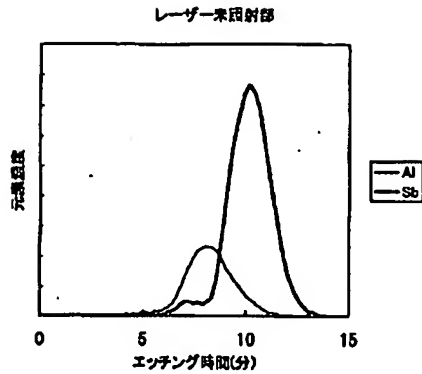
【図3】



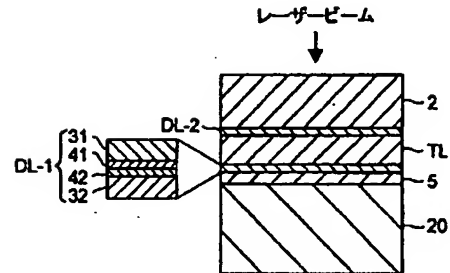
【図5】



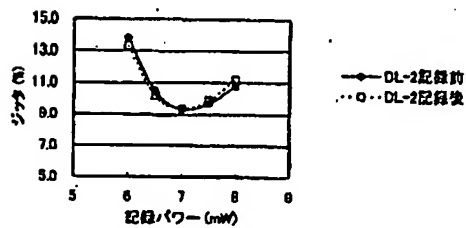
【図6】



【図7】



【図8】



フロントページの続き

(72)発明者 栗林 勇
東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティ
ーディーケイ株式会社内

Fターム(参考) 2H111 EA03 EA12 EA21 EA32 EA33
EA40 EA41 EA43 FA02 FA14
FA24 FB09 FB21 FB30
5D029 JA01 JB03 JB17 JC17
5D090 AA01 BB03 BB12 CC01 DD01
EE02 KK03
5D119 AA23 BA01 BB02 HA47 HA60

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the optical recording medium which has a postscript mold recording layer, and the approach of recording on this optical recording medium.

[0002]

[Description of the Prior Art] In recent years, the optical recording medium in which high density high-speed record is possible attracts attention.

[0003] What applied organic coloring matter as a recording layer of current and a postscript mold optical recording medium has spread. However, although it is satisfactory, in order to perform high-speed record, record sensibility is inadequate [organic coloring matter / low-speed record]. Moreover, in order to raise recording density, when laser wavelength is shortened, the problem that the organic coloring matter which can be used being limited on each wavelength, and composition of the coloring matter in the wavelength below blue are difficult is by ****.

[0004] The approach of changing a reflection factor by perforation record and record using the diffusion in a cascade screen as a postscript mold optical recording medium using an inorganic material, and recording information etc. is proposed.

[0005] The medium by which perforation record is performed usually has the record film which consists of low-melt point point metals (or alloy), such as Te and Bi. In the case of perforation record, melting of the record film is locally carried out to record film by irradiating a laser beam. The fused low-melt point point metal rises with surface tension, and, on the other hand, the field surrounded by the climax becomes depressed. This hollow field is used as a record mark. In such a perforation record medium, in order not to bar migration of molten metal, it is necessary to consider as the so-called Ayr sandwich structure. Therefore, a manufacturing cost becomes high, and also it is substantially impossible to secure a medium only for playbacks like CD (compact disk) or DVD (Digital Versatile Disk) and playback compatibility, and practicality is low.

[0006] The record medium which, on the other hand, used the reflection factor change by the diffusion and mixing of a metal membrane which carried out the laminating does not have the need of taking complicated structure like the Ayr sandwich structure of using with a perforation mold, and attracts attention as a medium in which low-cost-izing is possible.

[0007] For example, the record approach of making the 1st metal membrane and 2nd metal membrane reacting to the record ingredient which carried out the laminating of the 1st metal membrane (Au, Ag) which shows a low-melt point point metal (In, Sn) and solid phase reaction, and the 2nd metal membrane which uses said low-melt point point metal as a principal component to JP,4-838,B by solid phase by irradiating a laser beam is indicated. When solid phase reaction progresses to it rapidly at 125 degrees C when In is used for this official report as a low-melt point point metal, and Sn is used for it, the purport to which solid phase reaction progresses at about 180 degrees C is indicated. Thus, in order that a reaction may progress at low temperature comparatively, it is difficult to secure preservation dependability sufficient with this record ingredient. Moreover, the melting point of Au and Ag which are

used combining a low-melt point point metal is remarkably high compared with said reaction temperature. Therefore, since a diffusion rate becomes slow in the solid phase reaction in such a combination, it is unsuitable for high-speed record.

[0008] The optical disk possessing the 1st recording layer which makes a principal component germanium, Te, Bi, Tl, Ti, and these with a small optical extinction coefficient, and the 2nd recording layer of the alloy which makes a principal component Te, Bi, Sn, Au, Sb, Ag, aluminum, In, and them with a bigger optical extinction coefficient than this is indicated by JP,6-32372,Y. In this optical disk, both recording layers carry out counter diffusion by optical exposure, and it changes to a monolayer. In the example of this official report, the 1st thin film (recording layer) is constituted from germanium, and the 2nd thin film (recording layer) consists of aluminum.

[0009] It consists of two-layer [of the 1st recording layer which the recording layer prepared in the substrate side of a record medium in the write-once mold optical recording medium, and the 2nd recording layer prepared on it], and the optical recording medium which records using the phenomenon which the concentration of the element which constitutes the 1st recording layer by the exposure of a laser beam, and the concentration of the element which constitutes the 2nd recording layer reverse is indicated by JP,2000-187884,A. The element which constitutes the 1st recording layer is at least one sort of Sb, germanium, Bi, Te, Se, and Si, and the element which constitutes the 2nd recording layer is at least one sort of In, aluminum, and Ga. In the example of this official report, the 1st recording layer is constituted from germanium or its alloy, and the 2nd recording layer consists of aluminum or its alloy. Since counter diffusion advances rapidly by laser-beam exposure, the purport which the inversion of concentration produces is indicated by this official report. However, it is not thought in element distribution not being a bias and the stable mixed state in a laser-beam exposure part (record mark) in this way that sufficient preservation dependability is acquired.

[0010] In JP,4-29135,B, the 1st layer which has high transmission to a laser beam, and a laser beam are absorbed, and it has in it the 1st layer of the above, and the 2nd layer which uses as a principal component the low-melt point point metal which builds an alloy easily, and the information record medium which the 1st layer and 2nd layer alloy by laser-beam exposure is indicated. The 1st layer consists of chalcogenide glass and the 2nd layer consists of low-melt point point metals, such as Te, Bi, Sb, and In. In the example of this official report, the 1st layer is constituted from Sb_2Se_3 , and the 2nd layer consists of Bi_2Te_3 .

[0011] The optical information record member which has a layer (reflecting layer) with the high reflection factor which consists of alloys which contain in JP,2-235789,A the elements chosen from Au, aluminum, Ag, Pt, Pd, nickel, Cr, and Co and these elements, and a layer (an absorption layer or recording layer) with the low reflection factor which consists of chalcogenide (Te, Se, S) is indicated. In addition to chalcogenide, in the absorption layer or the recording layer, the purport which may make germanium, Sn, In, Sb, Pb, Cu, nickel, Pd, Co, Si, an oxide, a nitride, and carbide live together is indicated by this official report. The purport in which a reflecting layer configuration element forms a chalcogen ghost at the time of record is indicated by this official report. In the example of this official report, combination with the recording layer which consists of combination with the recording layer which consists of mixture of the reflecting layer, Te or this which consists of Au, and TeO_2 , combination with the recording layer which consists of a reflecting layer which consists of aluminum, and Te, combination with the recording layer which consists of a reflecting layer which consists of NiCr, and Te, the reflecting layer and Sb layer that consists of Au, and a Te layer is used. In invention given [this] in an official report, since the melting point of the chalcogen ghost generated by the reaction of a reflecting layer and a recording layer becomes lower than the melting point of a reflecting layer (for example, the melting point of Au being 1083 degrees C the melting point of AuTe_2 464 degrees C), the thermal stability of a record mark does not become high enough.

[0012] In addition to this, the optical disk is indicated by JP,5-12711,A in the low-melt point point element in the 1st record film which consisted of the elements and low-melt point point elements of a high reflection factor, and the 1st record film, and the 2nd record film containing an element which produces an alloy. In the example 2 of this official report, the laminating of an aluminum-Bi (atomic

ratio 1:1) layer and the Sb-Se (atomic ratio 1:1) layer is carried out. In the operation at the time of the record in this optical disk, when Bi in an aluminum-Bi layer is spread in a Sb-Se layer side, aluminum deposits and a reflection factor improves by that part.

[0013] No media shown in each above-mentioned proposal have resulted in utilization. It is thought that each above-mentioned medium has the room of an improvement about preservation dependability, playback endurance, and high-speed record.

[0014]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] This invention aims at offering a high speed and the postscript mold optical recording medium in which high density record is possible possible [excelling in mothball dependability and playback endurance, and choosing record/playback wavelength from a large wavelength region]. Moreover, this invention aims at offering the suitable record approach when applying such a postscript mold optical recording medium to a multilayer optical recording medium.

[0015]

[Means for Solving the Problem] Such a purpose is attained by this invention of following the (1) - (11).

- (1) The 1st auxiliary recording layer which uses one sort of metals as a principal component, and the 2nd auxiliary recording layer which uses metals other than said one sort of metals as a principal component It has the laminating recording layer included at least one layer, respectively. The basis metal of the 1st auxiliary recording layer, and the basis metal of the 2nd auxiliary recording layer Each melting point is 500 degrees C or more. The basis metal of the 1st auxiliary recording layer, and the basis metal of the 2nd auxiliary recording layer By an alloy with the melting point higher than each melting point being able to generate, and irradiating the laser beam for record at a laminating recording layer, when it mixes The optical recording medium with which the record mark from which the basis metal contained in each auxiliary recording layer was spread and mixed, and the reflection factor changed with these mixing irreversibly is formed.
- (2) The optical recording medium of the above (1) each of whose the 1st auxiliary recording layer and 2nd auxiliary recording layer are a crystalline substance.
- (3) The above (1) whose principal component of the 2nd auxiliary recording layer the principal component of the 1st auxiliary recording layer is aluminum, and is Sb, or (2) optical recording media.
- (4) The optical recording medium of the above (3) whose atomic ratio Sb/aluminum is 1/3 in a laminating recording layer. [3-3]
- (5) One optical recording medium of above-mentioned (1) - (4) with the thermal stability of the reflection factor of a record mark higher than the thermal stability of the reflection factor of the field except a record mark.
- (6) One optical recording medium of above-mentioned (1) - (5) which at least one layer of an auxiliary recording layer fuses by the exposure of the laser beam for record.
- (7) One optical recording medium of above-mentioned (1) - (6) with which the inorganic protective layer which becomes the both sides of a laminating recording layer from an inorganic material exists.
- (8) at least -- two-layer -- a recording layer -- a laminating -- carrying out -- having -- others -- a recording layer -- letting it pass -- irradiating -- having -- a laser beam -- record -- /-- playback -- carrying out -- having -- a recording layer -- existing -- a medium -- it is -- at least -- one -- a layer -- a recording layer -- said -- a laminating -- a recording layer -- it is -- the above -- (-- one --) - (-- seven --) - - either -- an optical recording medium .
- (9) The optical recording medium of the above (8) whose at least one layer in the recording layer which the laser beam used for record/playback of other recording layers penetrates is said laminating recording layer.
- (10) The optical recording approach which is the approach of recording on the above (8) or the optical recording medium of (9), faces recording the signal of specific mark length, and makes record pulse strategy the same in all recording layers, and controls the power of the laser beam for record the optimal for every recording layer.
- (11) The optical recording approach which is the approach of recording on the above (8) or the optical

recording medium of (9), faces recording the signal of specific mark length, and makes power of the laser beam for record the same in all recording layers, and controls the laser-beam irradiation time for record the optimal for every recording layer.

[0016] In addition, the alternative which combines with said JP,2000-187884,A the 1st recording layer which consists of Sb, and the 2nd recording layer which consists of aluminum is indicated. However, only alternative is indicated to the last by this official report, a medium is not actually produced in this combination and effectiveness is not necessarily checked. As the combination of the 1st recording layer which consists of germanium or its alloy, and the 2nd recording layer which consists of aluminum or its alloy is indicated as an example and this specification is shown in this official report as an example of a comparison, effectiveness of this invention is not realized in this combination. Moreover, although the purport which the inversion of concentration produces is indicated by it since counter diffusion advances rapidly by laser-beam exposure in this official report, as shown in this specification as an example, by the medium of this invention, the 1st auxiliary recording layer configuration element and the 2nd auxiliary recording layer configuration element are mostly mixed to homogeneity, and the inversion of concentration is not produced.

[0017] By the way, the medium by which the above mentioned perforation record is performed to JP,5-159352,A is indicated. A medium given [this] in an official report has the record film of multilayer structure, and the alloy or intermetallic compound of melting temperature with each thin film mutually, more expensive than the ingredient which constitutes each thin film melting and when it mixes which constitutes record film generates it. By the record approach given [this] in an official report, after fusing said recording layer locally by the energy beam exposure for record and performing perforation record, the energy beam for preservation processing of low power level is irradiated throughout record film from the energy beam for record. By the exposure of this energy beam for preservation processing, since the record film whole region changes to a high-melting alloy or a high-melting intermetallic compound, the mothball nature of recording information is improved.

[0018] A medium given in JP,5-159352,A is similar to the medium of this invention at the point which an alloy or an intermetallic compound with melting temperature higher than the ingredient with which each thin film which constitutes record film constitutes each thin film of each other when it mixes, melting and generates. However, as a medium given [this] in an official report is a perforation record medium and the perforation record medium was mentioned above, it is high cost, and practicality is low. Moreover, in the example of this official report, the combination of (1) Te (melting point $mP=450$ degree C) film and Sn ($mP=232$ degree C), the combination of (2) Te film and Bi ($mP=271$ degree C) film, and the combination of (3) Te film and Zn ($mP=419$ degree C) film are used. Thus, if the melting point of each thin film is low, since diffusion by solid phase reaction will advance [be / it / under / record film / setting] and a refractory metal will be generated at the time of the preservation under hot environments, it will become unrecordable.

[0019]

[Embodiment of the Invention] The optical recording medium of this invention has a laminating recording layer containing the 1st auxiliary recording layer of at least one layer, and the 2nd auxiliary recording layer of at least one layer. The 1st auxiliary recording layer and 2nd auxiliary recording layer use as a principal component one sort of metals which are different from each other. If the laser beam for record is irradiated at this laminating recording layer, the basis metal contained in each auxiliary recording layer will be spread and mixed in an exposure field. Since the resultant produced by this mixing changes the reflection factor of an exposure field, this can be used as a record mark. Since said reflection factor change is irreversible, the medium of this invention can be used as an optical recording medium of a postscript mold.

[0020] It explains centering on the medium which has the laminating recording layer which contains hereafter the auxiliary recording layer (following and aluminum principal component layer) which is the desirable mode of this invention, and which uses aluminum as a principal component, and at least one layer (following and Sb principal component layer) of auxiliary recording layers which use Sb as a principal component, respectively.

[0021] Even if said basis metal is in the condition of having been mixed, and it exists as an intermetallic compound during a record mark or it does not generate an intermetallic compound, it is thought that it exists as mixture in the condition that basis metals joined together at least. For example, in the case of the laminating recording layer which consists of an aluminum principal component layer and a Sb principal component layer, it is thought that AlSb which is an intermetallic compound is generating. However, crystal growth of an intermetallic compound like AlSb does not have to be carried out, and even if it is the crystalline substance (microcrystal condition) of extent undetectable [with electron diffraction], effectiveness of this invention is realized.

[0022] It is the description that the thermal stability of the resultant under record mark becomes higher than the thermal stability in the condition that the laminating of the auxiliary recording layer was carried out before record, in this invention. When the laser beam for record of the power level [the laminating recording layer in which the record mark is already formed] which can form a record mark is irradiated, by the laminating recording layer, said mixing arises, a reflection factor changes and, specifically, on the other hand, the record mark already formed means that a reflection factor does not change with the laser-beam exposures for record. The melting point of 660 degrees C and Sb is 631 degrees C, its both are [alone] thermally stable fully, and, moreover, melting by laser-beam exposure is possible for the melting point of aluminum. Moreover, by the reaction of Sb and aluminum, the melting point is fully higher than each simple substance, and the stable intermetallic compound AlSb (melting point: 1060 degrees C) from which the crystal structure does not change at low temperature and an elevated temperature can generate. In this invention, when the basis metals contained in each auxiliary recording layer are mixed in this way, an alloy (preferably intermetallic compound) with the melting point higher than the melting point of each basis metal can generate.

[0023] Therefore, even if it saves the medium of this invention under hot environments after record, the record mark which consists of said resultant is hard to change and is stable [a medium]. In case the formed record mark is read, the laser beam for playback is irradiated. Although the power of the laser beam for playback is comparatively low, in the exposure field, the temperature of a laminating recording layer will go up about dozens of degrees C. Although a record mark will change with repeat playbacks especially by the low record mark of thermal stability, depending on playback, a record mark cannot change easily, and is excellent in the medium of this invention with playback at playback endurance. Moreover, by the medium of this invention, since the thermal stability of a record mark is high, the phenomenon (cross erasion) of erasing the record mark of an adjoining track at the time of record does not arise substantially. Therefore, since a record track pitch can be narrowed, it is effective in high density record.

[0024] On the other hand, at the point which heats the two-layer metal layer in which a presentation is different from each other in an instant, and diffuses it by the laser beam, even if the same, when the product generated by diffusion is non-equilibrium (for example, when a product has eutectic mixture and metastable structure), the change of state (for example, phase separation) to equilibrium arises by heating or prolonged preservation at a room temperature. Therefore, compared with a record mark [in / in the record mark which consists of a product of non-equilibrium / this invention], thermal stability becomes remarkably low, and playback endurance and preservation dependability worsen.

[0025] Other elements may be added although the auxiliary recording layer may contain only the above-mentioned basis metal. The content of the basis metal in each auxiliary recording layer is more than 90 atom % more preferably more than 80 atom %. If there are too few contents of the basis metal in an auxiliary recording layer, it will become difficult to form the high record mark of heat stability.

[0026] It is desirable to form Sb principal component layer and aluminum principal component layer as a crystalline substance layer in this invention. If Sb principal component layer and aluminum principal component layer are formed as a crystalline substance layer, since a reflection factor will become high compared with the case where it is formed as an amorphous layer, the reflection factor of the field except a record mark can be made high, consequently a playback output can be made high.

[0027] As for an auxiliary recording layer, it is desirable to form by vapor growth, such as a spatter and vacuum deposition, and forming especially by the spatter is desirable. When forming Sb principal

component layer by the spatter, if there are many Sb contents, it will be formed as a crystalline substance layer. On the other hand, if the element which checks crystallization of Sb is added to some extent above, Sb principal component layer will be easy to be formed as an amorphous layer. It is dependent on the class of elements other than Sb contained in Sb principal component layer, and its content whether Sb principal component layer serves as a crystalline substance or it becomes amorphous. In order to form Sb principal component layer as a crystalline substance layer, it is desirable to carry out Sb content to more than 80 atom % preferably, to carry out to more than 90 atom % more preferably, to carry out to more than 95 atom % still more preferably, and to consider as 100 atoms % most preferably. In addition, if a spatter is used, aluminum principal component layer can be formed as a crystalline substance layer.

[0028] however, the case where it applies to the multilayer optical recording medium mentioned later even if it is the presentation in which it is formed as a crystalline substance layer and deals -- like -- case an auxiliary recording layer is as thin as about several nanometers or less in thickness -- both Sb principal component layer and aluminum principal component layer -- although -- it may become microcrystal structure

[0029] As an element added by aluminum principal component layer, Cr, Ti, nickel, etc. have at least one desirable sort of the metallic element which raises corrosion resistance. At least one sort of the element which belongs to each group of 13 (IIIb), 14 (IVb), 15 (Vb), and 16 (VIb) as an element added by Sb principal component layer on the other hand is desirable. However, as mentioned above, as for Sb principal component layer, it is most desirable to consist of only Sb(s).

[0030] Although it is desirable that aluminum principal component layer and Sb principal component layer have touched into a laminating recording layer, the mediation layer which uses other elements as a principal component may exist among these layers. At least one sort of said element used as an alloying element in aluminum principal component layer or Sb principal component layer as an element besides the above is mentioned. Moreover, the mediation layer may consist of compounds in within the limits whose melting point is 500-1000 degrees C. 5nm or less of thickness of the above-mentioned mediation layer is 3nm or less more preferably. When a mediation layer is too thick, mixing with aluminum and Sb may be barred.

[0031] The melting point of a basis metal is made into 500 degrees C or more in every auxiliary recording layer. If the auxiliary recording layer containing a basis metal with the low melting point exists, since diffusion by solid phase reaction will advance at the time of playback and the preservation under hot environments, playback endurance and preservation dependability worsen.

[0032] Also in the temperature of under the melting point of each auxiliary recording layer which constitutes this, diffusion is produced according to solid phase reaction, and a laminating recording layer can change a reflection factor. For example, in the combination of aluminum principal component layer and Sb principal component layer, solid phase reaction sufficient at the temperature of 400 degrees C or more and under the melting point can be produced. However, since it is desirable that a diffusion rate uses diffusion by the quick liquid phase reaction in order to record at high speed, when the laser beam for record is irradiated, it is desirable that at least one side of an auxiliary recording layer fuses, and it is more desirable that all auxiliary recording layers fuse. In that case, in order to make record sensibility high, it is desirable for the melting point of a basis metal to be [in / preferably / on at least one layer of an auxiliary recording layer and / all auxiliary recording layers] 1000 degrees C or less. In addition, as described above, since aluminum and Sb have the near melting point, it is easy to carry out melting of both the layers to coincidence.

[0033] Moreover, when advancing the reaction at the time of record at the temperature of under the melting point of each basis metal (i.e., when you make it spread according to solid phase reaction), it is desirable that the melting point of the basis metal of each auxiliary recording layer is mutually near, and, specifically, it is desirable that the melting point of the basis metal of each auxiliary recording layer is settled within temperature with a temperature region of with a width of face of 200 degrees C or less, especially a width of face of 100 degrees C or less. If the melting point of each basis metal is near, since all auxiliary recording layers can be changed into an activity condition, diffusion advances at a

comparatively quick rate. As described above, aluminum and Sb have the fully near melting point.

[0034] As for especially laminating record layer thickness, i.e., the sum total thickness of all auxiliary recording layers, it is desirable that it is 3-30nm 3-50nm. If a laminating recording layer is too thin, it will become difficult to secure sufficient reflection factor difference before and after record. On the other hand, if a laminating recording layer is too thick, since the heat capacity of a laminating recording layer will become large, record sensibility worsens.

[0035] As for especially the thickness of each auxiliary recording layer, it is desirable that it is 2-30nm 1-30nm. If an auxiliary recording layer is too thin, it will become difficult to secure sufficient reflection factor difference before and after record. On the other hand, if an auxiliary recording layer is too thick, since the overall thickness of a laminating recording layer will become large too much, the heat capacity of a laminating recording layer will become large, and record sensibility will become low. Thermal stability should just determine the thickness of each auxiliary recording layer suitably that the large record mark of a reflection factor difference is formed highly. For example, since Sb is considered that the intermetallic compound combined by aluminum and 1:1 generates when combining aluminum principal component layer and Sb principal component layer, it is desirable to set up the thickness of each auxiliary recording layer so that the ratio (atomic ratio) of aluminum and Sb in a laminating recording layer may not separate greatly from 1:1.

[0036] As for atomic ratio Sb/aluminum, in the laminating recording layer which consists of an aluminum principal component layer and a Sb principal component layer, it is desirable 1/3, and that it is especially $2/5 - 5/2$. [3-3] Even if this atomic ratio is too small and it is too large, it is fully hard coming to generate the mixture into which a reflection factor is reduced, and the reflection factor difference in record order does not become large enough, consequently CNR (carrier to noise ratio) high enough is not obtained. Therefore, it is desirable to set up the ratio of the thickness of aluminum principal component layer and the thickness of Sb principal component layer so that Sb/aluminum may become above-mentioned within the limits.

[0037] In the laminating recording layer containing aluminum principal component layer and Sb principal component layer, it may see from a laser-beam incidence side, and the layer of a near side may be aluminum principal component layer, or may be Sb principal component layer. Since it is convenient to record and playback even if it is which [these] case in this invention, the degree of freedom of a design is high. A high reflection factor becomes is easy to obtain the layer of a near side at aluminum principal component layer, then the non-Records Department. On the other hand, it becomes easy to make high Sb principal component layer, then record sensibility for the layer of a near side.

[0038] Since the optical property before and behind record changes from blue in the large wavelength region to red, the laminating recording layer in this invention can choose the wavelength of the laser beam for record/playback from a large wavelength region.

[0039] Although the laminating recording layer in this invention is thermally stable, it cannot fully say it as stability to the gas of a steam or others. Therefore, it is desirable to consider as the structure whose laminating recording layer was pinched by the inorganic protective layer of a pair by the medium of this invention. An inorganic protective layer consists of an inorganic material. As this inorganic material, various dielectrics, such as an oxide, a sulfide, a nitride, a fluoride, carbide, and such mixture, are desirable. By preparing the inorganic protective layer which consists of a dielectric, and using optical cross protection, it is also possible to enlarge the reflection factor difference in record order. What is necessary is just to determine the component and thickness of an inorganic protective layer suitably according to an optical design and thermal design of a medium.

[0040] Moreover, by the medium of this invention, it sees from the laser-beam incidence side for record, and it is more desirable than a laminating recording layer to prepare a reflecting layer in the back. It becomes possible to be able to enlarge the reflection factor difference in record order, and to make record sensibility high by using the return light from a reflecting layer. What is necessary is for a reflecting layer just to consist of metal (for semimetal to be included) film, dielectric multilayers, etc. What is necessary is just to determine the component and thickness of a reflecting layer suitably according to an optical design and thermal design of a medium.

[0041] Moreover, in order to protect a medium from external elements, such as dust and wear, the topcoat layer and rebound ace court layer which consist of resin, an inorganic material with a high degree of hardness, etc. may be prepared in one [at least] field of the medium of this invention.

[0042] Since the reflection factor before record is low, before recording by the type (Low to High type) by which a reflection factor rises by record mark formation, a tracking servo signal and a focusing servo signal are small. Moreover, since the reflection factor in PURIPITTO is still lower, it is difficult to reproduce the signal which PURIPITTO holds. Therefore, as for the medium of this invention, it is desirable that it is the type (High to Low type) with which a reflection factor falls by record mark formation. When a laminating recording layer is constituted from an aluminum principal component layer and a Sb principal component layer in this invention, it is easy to set up the reflection factor of a record mark lower than the reflection factor of a non-record section. However, when applying this invention to the medium of a transparency mold, or the medium which does not need high reflection, you may be a Low to High type. If the optical cross protection by the dielectric layer is used even when aluminum principal component layer and Sb principal component layer are combined, it can consider as a Lowto High type.

[0043] Next, the case where this invention is applied to a multilayer optical recording medium is explained.

[0044] A multilayer optical recording medium is a medium by which the recording layer to which record/playback is performed by the laser beam in which two or more recording layers have the structure by which the laminating was carried out through the transparence middle class who has transparency to the laser beam for record/playback, and which is irradiated through other recording layers exists. In applying this invention to this multilayer optical recording medium, let at least one of the recording layers be said laminating recording layer. In addition, other recording layers may be recording layers of for example, a phase change mold, may be recording layers of the mold only for playbacks which consists of a reflecting layer which has PURIPITTO, and are not limited especially.

[0045] Conventionally, the multilayer optical recording medium which carried out the laminating of two or more phase change mold recording layers is proposed. In a phase change mold recording layer, a crystalline substance recording layer is fused by laser-beam exposure, and an amorphous record mark is formed by quenching this. It is common to prepare the heat dissipation layer which consists of a metal near the recording layer, in order to quench a recording layer, and in order to make a cooling rate quick, it is necessary to thicken a heat dissipation layer. However, if a heat dissipation layer is thickened, since the light transmittance of a heat dissipation layer will become low, it becomes unsuitable at a multilayer optical recording medium. Moreover, in a multilayer optical recording medium equipped with a phase change mold recording layer, since it is necessary to control the record pulse strategy at the time of record the optimal for every recording layer, and to optimize a thermal design for every recording layer in order to make a jitter.small by all recording layers, it is complicated. In addition, record pulse strategy means the power control pattern of the laser beam for record. Generally, in case it records on a phase change mold optical recording medium, for control of a record mark configuration, it irradiates as a pulse train which consists of two or more pulses, and the width of face of each pulse in a pulse train is strictly controlled in many cases as the laser beam for record is not continuously irradiated corresponding to the die length of a record mark, for example, it is indicated by JP,9-7176,A. Generally the concrete configuration of the division of timer pulse period in this case is called record pulse strategy.

[0046] On the other hand, said laminating recording layer used by this invention can form a record mark only by carrying out melting of two or more metal layers in an instant, and does not need to take a cooling rate into consideration. Therefore, it is not necessary to prepare said heat dissipation layer. Moreover, a record power margin is large. Moreover, high-speed record is possible. Moreover, it is not necessary to control record pulse strategy strictly. Moreover, the degree of freedom about a thermal design is high. Therefore, said laminating recording layer is suitable for the multilayer optical recording medium, and the the best for the recording layer which the laser beam especially used for record/playback of other recording layers penetrates. Therefore, it is desirable to use at least one layer in

such a recording layer as said laminating recording layer.

[0047] In a multilayer optical recording medium, it may consider as the design what [whose] is closer to a laser-beam incidence side front face makes a recording layer thin, and makes light transmittance high. In that case, heat capacity will differ from the rate of light absorption for every recording layer, therefore record sensibility will also differ. When each recording layer is a phase change mold recording layer, it is necessary to compensate the difference in the record sensibility in each class by controlling record pulse strategy strictly for every recording layer.

[0048] On the other hand, since control of record pulse strategy is substantially unnecessary, if only the total amount of the energy of the laser beam for record is controlled, the difference in record sensibility can be compensated with the recording layer which consists of said laminating recording layer.

Therefore, it faces recording the signal of specific mark length, and record pulse strategy is made the same in all recording layers, and the simple control approach of controlling the power of the laser beam for record the optimal for every recording layer can be used. Moreover, when a phase change mold recording layer exists, for example in two or more recording layers, in case it fixes to the thing corresponding to the phase change mold recording layer and record pulse strategy is recorded on said laminating recording layer, it can perform good record by corresponding by power control of the laser beam for record also in any of a phase change mold recording layer and said laminating recording layer. [0049] Moreover, in order to control the total amount of the energy of the laser beam for record, the duty ratio of the laser beam for record which carried out the division of timer pulse period may be controlled. That is, the approach of facing recording the signal of specific mark length, and making power of the laser beam for record the same in all recording layers, and controlling the laser-beam irradiation time for record the optimal for every recording layer may be used.

[0050] In addition, especially the power of the laser beam for record during an adjoining record mark is not limited. Usually, the power of the laser beam for record during a record mark is dropped on the medium of a postscript mold like DVD-R to extent (comparable as playback power) in which tracking is possible. The power of the laser beam for record during the record mark which adjoins each other by the erasable medium in which over-writing like DVD-RW is possible on the other hand is the power equivalent to elimination power, and is higher than playback power. Which these power control patterns may be used to said laminating recording layer.

[0051] In order to arrange the reinforcement of a servo signal or the signal by PURIPITTO by each recording layer in a multilayer optical recording medium, it is desirable that the reflection factor before record of each recording layer is almost the same. When the two-layer recording layer of arbitration is chosen, one reflection factor is specifically set to RM and the reflection factor of another side is set to RN, it is desirable that it is $\frac{2}{3} \leq RM/RN \leq \frac{3}{2}$. Adjustment of the permeability by thickness control is easy for said laminating recording layer, and it can control multiple echo conditions easily by preparing a dielectric layer and/or a reflecting layer in addition to said laminating recording layer. Therefore, in the multilayer optical recording medium which applied this invention, it can perform easily arranging a reflection factor so that RM/RN may serve as the above-mentioned range.

[0052] In a multilayer optical recording medium, thickness is desirable and 3-15nm of laminating recording layers which the laser beam used for record/playback of other recording layers penetrates is 3-10nm more preferably. If too thin, it will become difficult to secure sufficient reflection factor difference before and after record. On the other hand, if too thick, since light transmittance will become low, it has a bad influence on record/playback of a recording layer besides the above.

[0053] By the way, it is Formula I after TB and record when [before recording the rate of a light reflex of a recording layer, are referred to as RA after RB and record, before recording the rate of light absorption of a recording layer, are referred to as AA after AB and record, and] TA, before recording the light transmittance of a recording layer. $RB+AB+TB=RA+AA+TA=1$ is materialized. In a multilayer optical recording medium, it is desirable that the permeability before and behind record is the same ($TB \cdot TA$) mostly in the recording layer which the laser beam used for record/playback of other recording layers penetrates. It is before and after record and is because the reinforcement of the transmitted light differs depending on the record condition of that recording layer, so the record

sensibility and the reflection factor of a recording layer to which record/playback is performed by this transmitted light will be influenced if permeability differs. Moreover, as mentioned above, as for an optical recording medium, it is desirable that it is a High to Low type ($RB > RA$), and this is the same also in a multilayer optical recording medium.

[0054] the design to which said laminating recording layer which has aluminum principal component layer and Sb principal component layer serves as a High to Low type ($RB > RA$) -- setting -- the permeability before and behind record -- almost -- being the same ($TB \approx TA$) -- since it can do carrying out easily, it is suitable for a multilayer optical recording medium.

[0055] By the way, when it is $TB \approx TA$ and $RB > RA$, it becomes $AB < AA$ from said formula I. That is, the absorption coefficient of a record mark becomes higher than the absorption coefficient of the non-Records Department. Therefore, the temperature of a record mark becomes higher than the temperature of the non-Records Department at the time of a laser-beam exposure. Therefore, in a recording layer with the low thermal stability of a record mark, the temperature of a record mark may become high at the time of a laser-beam exposure, consequently the reflection factor of a record mark may change, and a problem may arise in dependability. On the other hand, the laminating recording layer used by this invention has the high thermal stability of the reflection factor of a record mark, as described above. Therefore, in said laminating recording layer, even if it becomes writing as $TB \approx TA$ and $RB > RA$ with $AB < AA$, a problem is not produced in dependability.

[0056] When considering as $TB \approx TA$ in a multilayer optical recording medium, TB/TA should just specifically be within the limits of $5/6 \leq TB/TA \leq 6/5$. Even if TB/TA is too small and it is too large, the effect which it has on other record sensibility and reflection factors of a recording layer becomes large. In addition, TB and TA are controllable by optical cross protection. What is necessary is to prepare an inorganic protective layer (dielectric layer) before and after a laminating recording layer, and just to specifically control the optical property and thickness.

[0057] The laminating recording layer which the laser beam used for record/playback of other recording layers does not penetrate on the other hand, i.e., the laminating recording layer which exists in the distance most from laser-beam plane of incidence, does not need to have high light transmittance. However, since this laminating recording layer has the lowest reinforcement of the laser beam which reaches there in [all] a recording layer, its record sensibility needs to be high. Therefore, in order to make heat capacity small, as for this laminating recording layer, it is desirable to carry out to 25nm or less in thickness. Moreover, since the reflected light from this laminating recording layer decreases by other recording layers, this laminating recording layer is desirable for a reflection factor being high. Therefore, it is desirable to see from a laser-beam plane-of-incidence side, and to prepare the above mentioned reflecting layer in the backside of this laminating recording layer. Moreover, if a reflecting layer is prepared, since the amount of the laser beam for record which returns to this laminating recording layer will increase, record sensibility can be raised seemingly.

[0058]

[Example] The optical recording disk sample of the structure shown in drawing 1 in the procedure not more than example 1 sample No.101 was produced.

[0059] The polycarbonate with a diameter [of 120mm] and a thickness of 0.6mm which carried out coincidence shaping of the groove (a depth of 40nm) with injection molding was used for the base 2. In this base 2, the record track pitch in a groove recording method is 0.74 micrometers. On this base 2, the 1st dielectric layer 31, the laminating recording layer 4, the 2nd dielectric layer 32, and the topcoat layer 6 were formed in this order by the spatter into Ar ambient atmosphere.

[0060] The 1st dielectric layer 31 was made into 80nm in thickness, and made the presentation ZnS-SiO₂ (ZnS:80-mol %, SiO₂:20 mol %).

[0061] The laminating recording layer 4 was made into two-layer structure, and was used as Sb layer with an auxiliary recording layer 41:thickness of 10nm and aluminum₉₈Cr₂ (atomic ratio) layer with an auxiliary recording layer 42:thickness of 10nm from the 1st dielectric layer 31 side. Atomic ratio Sb/aluminum is 0.54 in this laminating recording layer. In addition, this atomic ratio is the value computed from a consistency and the thickness of an auxiliary recording layer.

[0062] The 2nd dielectric layer 32 was made into 50nm in thickness, and was formed by the sputter in Ar ambient atmosphere using ZnS-SiO₂ target (ZnS:80-mol %, SiO₂:20 mol %).

[0063] With the spin coat, after spreading, the topcoat layer 6 hardened ultraviolet-rays hardening resin by UV irradiation, and formed it. The thickness of the topcoat layer 6 after hardening was 5 micrometers.

[0064] Except for the sample No.102 laminating recording layer 4, it produced like sample No.101. The laminating recording layer 4 was made into two-layer structure, and was used as aluminum98Cr2 (atomic ratio) layer with an auxiliary recording layer 41:thickness of 7nm and Sb layer with an auxiliary recording layer 42:thickness of 13nm from the 1st dielectric layer 31 side. Atomic ratio Sb/aluminum is 1.01 in this laminating recording layer.

[0065] Except for the comparison sample No.103 laminating recording layer 4, it produced like sample No.101. The laminating recording layer 4 was made into two-layer structure, and was used as Te layer with an auxiliary recording layer 41:thickness of 10nm and aluminum98Cr2 (atomic ratio) layer with an auxiliary recording layer 42:thickness of 10nm from the 1st dielectric layer 31 side.

[0066] Except for the comparison sample No.104 laminating recording layer 4, it produced like sample No.101. The laminating recording layer 4 was made into two-layer structure, and was used as germanium layer with an auxiliary recording layer 41:thickness of 10nm and aluminum98Cr2 (atomic ratio) layer with an auxiliary recording layer 42:thickness of 10nm from the 1st dielectric layer 31 side.

[0067] About evaluation above-mentioned each sample, using optical disk evaluation equipment, incidence of the laser beam was carried out through the base 2, and characterization was performed.

[0068] Measuring-condition laser wavelength: 634nm, numerical aperture NA:0.6, linear-velocity:14 m/s, playback power:0.9mW[0069] By the exposure of a laser beam, the single signal which consists of a mark with a die length of 1.87 micrometers and a tooth space, respectively was recorded, and the record mark train which consists of the Records Department corresponding to a mark and the non-Records Department corresponding to a tooth space was formed. Subsequently, CNR (carrier to noise ratio) of this record mark train was measured. moreover, each sample -- the constant temperature of 80 degrees C and 80%RH -- the retention test saved at a constant humidity chamber for 50 hours was performed, and CNR was measured after that. CNR and CNR after preservation are shown in Table 1 the first stage.

[0070]

[Table 1]

表 1

サンプル No.	CNR (dB)	
	初期	50 時間後
101	61.1	61.0
102	62.2	62.2
103(比較)	58.5	53.0
104(比較)	60.5	54.6

[0071] In sample No.101 and No.102, in Table 1, CNR has not deteriorated by the retention test. Moreover, also when a reserve time was extended in 200 hours and same measurement was performed, CNR did not deteriorate. From this result, this invention sample is understood that preservation dependability is good. On the other hand, with the comparison sample, CNR has deteriorated by the retention test. Moreover, although change was not looked at with this invention sample by the amount of reflected lights when the amount of reflected lights of the Records Department of each sample and the non-Records Department was measured before and after the retention test, the amount of reflected lights of the Records Department changed with the comparison sample. With a comparison sample, since the condition of the Records Department changed, this result shows that CNR deteriorated.

[0072] Moreover, CNR was measured after irradiating a direct-current laser beam with an output of

3mW for 1 minute at a record mark train, rotating a sample subsequently by measuring CNR after forming the above-mentioned record mark train to each above-mentioned sample. In this case, degradation of CNR was not seen by sample No.101 and No.102. From this result, this invention sample is understood that playback endurance is good. On the other hand, CNR deteriorated in comparison sample No.103 and No.104.

[0073] At this time, by comparison sample No.103, since change was regarded also as the Records Department and the non-Records Department by the amount of reflected lights, while diffusion and mixing arise at the non-Records Department, it turns out that the condition of the Records Department changed. On the other hand, change was looked at in comparison sample No.104 by only the amount of reflected lights of the Records Department. That is, with both the comparison sample, it turns out that the condition of the Records Department changed. Moreover, by comparison sample No.103, one auxiliary recording layer is constituted from Te, and since the melting point of Te is comparatively as low as 450 degrees C, it is considered that diffusion and mixing advanced also at the non-Records Department.

[0074] As mentioned above, only when Sb principal component layer and aluminum principal component layer are used as an auxiliary recording layer, it turns out that the Records Department is thermally stable. On the other hand, when aluminum principal component layer and the layer which uses Te and germanium as a principal component are combined, it turns out that the Records Department is not thermally stable. This is considered because stable association is not formed in aluminum, Te, and aluminum and germanium. aluminum and germanium are the combination which can form eutectic mixture (424 degrees C of eutectic points). Moreover, since aluminum and Te are the combination which can form aluminum₂Te₃ which is metastable metallic compounds, they are considered that phase separation or a structural change arises by the preservation under an elevated temperature, or prolonged preservation at a room temperature.

[0075] In addition, although sample No.101, No.102, and comparison sample No.103 were High to Low types, comparison sample No.104 were a Low to High type.

[0076] In order to analyze the condition of the Records Department, slide glass was used as the base 2, and the 1st dielectric layer 31, the laminating recording layer 4, and the 2nd dielectric layer 32 were formed like sample No.101 on this, and it considered as the sample for analysis. The 1st dielectric layer 31 and the 2nd dielectric layer 32 were made into 20nm in thickness, respectively, and the laminating recording layer 4 set thickness of Sb layer to 100nm, and they set aluminum₉₈Cr two-layer thickness to 100nm.

[0077] This sample for analysis was heat-treated for 5 minutes at 500 degrees C, and it analyzed according to the thin film X diffraction before and after this heat treatment. Consequently, although the peak of Sb and the peak of aluminum were seen before heat treatment, before heat treatment, the peak which shows the field (111) of AlSb which did not exist had turned into the Maine peak after heat treatment. It turns out that diffusion arises from this result with heating in the laminating recording layer 4 which carried out the laminating of Sb principal component layer and the aluminum principal component layer, and AlSb which is a stable intermetallic compound is formed.

[0078] In addition, change was not looked at by the X-ray diffraction pattern although heat treatment was again performed for 5 minutes at 500 degrees C to the sample after heat treatment. This result shows that the condition that Sb and aluminum were mixed is stability more nearly thermally than the condition that the laminating of Sb principal component layer and the aluminum principal component layer was carried out.

[0079] The effectiveness by example 2 dielectric layer and the reflecting layer was investigated.

[0080] The sample of structure which excluded the 2nd dielectric layer 32 and a reflecting layer 5 from the structure shown in sample No.201 drawing 2 was produced in the following procedures.

[0081] The same thing as sample No.101 was used for the base 2.

[0082] The 1st dielectric layer 31 was made into 60nm in thickness, and made the presentation ZnS-SiO₂ (ZnS:80-mol %, SiO₂:20 mol %).

[0083] The laminating recording layer 4 was made into two-layer structure, and was used as

aluminum98Cr2 (atomic ratio) layer with an auxiliary recording layer 41:thickness of 7nm and Sb layer with an auxiliary recording layer 42:thickness of 13nm from the 1st dielectric layer 31 side.

[0084] The topcoat layer 6 was formed like sample No.101.

[0085] It considered as the structure which formed the 2nd dielectric layer 32 between the laminating recording layer 4 of sample No.202 sample No.201, and the topcoat layer 6. The 2nd dielectric layer 32 was made into 50nm in thickness, and made the presentation ZnS-SiO₂ (ZnS:80-mol %, SiO₂:20 mol %).

[0086] It considered as the structure which formed the reflecting layer 5 between the 2nd dielectric layer 32 of sample No.203 sample No.202, and the topcoat layer 6. The reflecting layer 5 carried out to 50nm in thickness, and set the presentation to aluminum98Cr2 (atomic ratio).

[0087] evaluation -- to the sample of these, each of marks and tooth spaces was set to 0.4 micrometers, and also the record mark train was formed like the example 1. Subsequently, the reserve time was made into 200 hours, and also the retention test was performed like the example 1, and preservation dependability was evaluated. CNR and CNR after preservation are shown in Table 2 the first stage.

[0088]

[Table 2]

サンプル No.	表 2 CNR (dB)	
	初期	200 時間後
201	54.9	51.9
202	55.1	55.1
203	55.8	55.8

[0089] In Table 2, as for sample No.201 which did not protect the laminating recording layer 4 by the 2nd dielectric layer 32, CNR has deteriorated by the retention test. By considering as the structure whose laminating recording layer was pinched by the dielectric layer from this result shows that degradation of the laminating recording layer under a high-humidity condition is suppressed.

[0090] The record mark train was formed like the example 1 to sample No.202 and No.203, and the relation between the amount of reflected lights of the Records Department and the non-Records Department and record power was investigated. A result is shown in drawing 3.

[0091] As shown in drawing 3, when a reflecting layer is prepared, by using return light shows that a reflection factor difference (regenerative-signal output) with the Records Department becomes large the Records Department and an end. Moreover, if a reflecting layer is prepared, even when record power is small, it turns out that a big reflection factor difference is acquired.

[0092] Moreover, about sample No.203 in which the above-mentioned record mark train was formed, after exfoliating a reflecting layer 5 and the topcoat layer 6 on a tape, the base 2 was dissolved with chloroform and it removed. The observation and electron diffraction by the transmission electron microscope were performed to the laminating recording layer 4 of this condition. Consequently, at the non-Records Department, the diffraction pattern which shows Sb crystal phase, and the diffraction pattern (peak of aluminum (111) side) which shows aluminum crystal phase were observed. On the other hand, these diffraction patterns were not observed at the Records Department. This result shows that the mixture of aluminum and Sb was generated by the laser-beam exposure at the Records Department. Moreover, the trace which Sb and aluminum fused was seen at the Records Department. This result shows that the laminating recording layer fused covering the whole thickness direction by the laser-beam exposure part, and melting diffusion arose.

[0093] When the direct-current laser beam with an output of 7mW was irradiated once to each above-mentioned sample in which the above-mentioned record mark train was formed, although the amount of reflected lights of the Records Department did not change, the amount of reflected lights of the non-Records Department fell. This shows that the mixture of the Records Department is more nearly thermally [than the laminating condition before record] more stable.

[0094] Moreover, when sample No.203 in which the above-mentioned record mark train was formed were reproduced with optical disk evaluation equipment with a laser wavelength of 432nm, they were 32% of reflection factors of the non-Records Department, and 65% of modulation factors. On the other hand, on the laser wavelength of 634nm, they were 19% of reflection factors of the non-Records Department, and 70% of modulation factors. This result shows that the medium of this invention can choose the wavelength of the laser beam for record/playback from a large wavelength region.

[0095] The optical recording disk sample of the structure shown in example 3 drawing 4 was produced in the following procedures.

[0096] Sequential formation of a reflecting layer 5, the 2nd dielectric layer 32, the laminating recording layer 4, and the 1st dielectric layer 31 was carried out by the spatter in Ar ambient atmosphere on the support base 20 with a diameter [of 120mm] which consists of a polycarbonate, and a thickness of 0.6mm.

[0097] The reflecting layer 5 carried out to 50nm in thickness, and set the presentation to Ag98Pd1Cu1 (atomic ratio).

[0098] The 2nd dielectric layer 32 was made into 50nm in thickness, and made the presentation ZnS-SiO₂ (ZnS:80-mol %, SiO₂:20 mol %).

[0099] The laminating recording layer 4 was made into two-layer structure, and was used as aluminum98Cr2 (atomic ratio) layer with an auxiliary recording layer 41:thickness of 14nm and Sb layer with an auxiliary recording layer 42:thickness of 14nm from the 1st dielectric layer 31 side. Atomic ratio Sb/aluminum is 0.54 in this laminating recording layer.

[0100] The 1st dielectric layer 31 was made into 70nm in thickness, and made the presentation ZnS-SiO₂ (ZnS:80-mol %, SiO₂:20 mol %).

[0101] From the 1st dielectric layer 31 side of this sample, the laser beam of the wavelength of 810nm and 100 micrometers of diameters of the beam spot was irradiated at the laminating recording layer 4, and the uniform record section (the same condition as a record mark) covering width of face of 20mm was formed. Subsequently, elemental analysis was performed with Auger electron spectroscopy about the record section and the non-record section, performing etching from the 1st dielectric layer 31 side. The distribution of Sb and aluminum in the laminating recording layer thickness direction acquired by this analysis is shown in drawing 5 and drawing 6, respectively. Drawing 5 and drawing 6 are graphs which show the relation of the etching time and element concentration (count per unit time amount) in Auger electron spectroscopy, and element distribution [in / in drawing 5 / a record section] and drawing 6 are element distribution in a non-record section.

[0102] The comparison with drawing 5 and drawing 6 shows that Sb and aluminum were mostly mixed to homogeneity by laser-beam exposure. By the way, using the phenomenon which the concentration of the 1st record lamination element and the concentration of the 2nd record lamination element reverse by laser-beam exposure is indicated by said JP,2000-187884,A. On the other hand, in this invention, since unlike invention given [this] in an official report element distribution will be in the mixed state stabilized fairly in a laser-beam exposure part as shown in drawing 5, sufficient preservation dependability is acquired.

[0103] The multilayer optical recording disk sample of the structure shown in drawing 7 in a four or less-example procedure was produced. this sample -- the support base 20 top -- a reflecting layer 5 and the 1st -- data layer DL-1, the transparence middle class TL, and the 2nd -- it has data layer DL-2 and a base 2, and incidence of the laser beam is carried out through a base 2. Each data layer is seen from a laser-beam incidence side, and has the 1st dielectric layer 31, auxiliary recording layers 41 and 42, and the 2nd dielectric layer 32 in this order.

[0104] The polycarbonate with a diameter [of 120mm] and a thickness of 1.1mm which carried out coincidence shaping of the groove (a depth of 40nm) with injection molding was used for the support base 20. In this support base 20, the record track pitch in a land groove recording method is 0.3 micrometers. On this support base 20, each class to data layer DL-2 was formed by the spatter into Ar ambient atmosphere.

[0105] The reflecting layer 5 carried out to 50nm in thickness, and set the presentation to Ag98Pd1Cu1

(atomic ratio).

[0106] the 1st -- in data layer DL-1, the 1st dielectric layer 31 was made into 75nm in thickness, the 2nd dielectric layer 32 was made into 90nm in thickness, and each presentation was made into ZnS-SiO₂ (ZnS:80-mol %, SiO₂:20 mol %). Moreover, aluminum98Cr2 (atomic ratio) layer with an auxiliary-recording-layer 41:thickness of 4nm, an auxiliary recording layer 42: It considered as Sb layer with a thickness of 6nm. Atomic ratio Sb/aluminum is 0.82 in this laminating recording layer.

[0107] Pressing ultraviolet-rays hardening resin by La Stampa which has a groove pattern after spreading with a spin coat, it hardened by UV irradiation and the transparence middle class TL formed. In addition, this groove pattern presupposed that it is the same as the groove pattern on the support base 20. The thickness of the transparence interlayer TL after hardening was 20 micrometers.

[0108] the 2nd -- in data layer DL-2, the 1st dielectric layer 31 was made into 45nm in thickness, the 2nd dielectric layer 32 was made into 65nm in thickness, and each presentation was made into ZnS-SiO₂ (ZnS:80-mol %, SiO₂:20 mol %). Moreover, aluminum98Cr2 (atomic ratio) layer with an auxiliary-recording-layer 41:thickness of 3nm, an auxiliary recording layer 42: It considered as Sb layer with a thickness of 5nm. Atomic ratio Sb/aluminum is 0.91 in this laminating recording layer.

[0109] Subsequently, on 2nd data layer DL-2, ultraviolet-rays hardening resin was applied with the spin coat, it hardened by UV irradiation, and the base 2 was formed. The thickness of the base 2 after hardening was 90 micrometers.

[0110] About the sample of *****, using optical disk evaluation equipment, the random signal was recorded in the groove of each data layer on condition that the following, and the reflection factor and the jitter were measured.

[0111] Measuring condition laser wavelength: -- 405nm and numerical aperture NA: -- 0.85, record signal:1-7 modulation (0.13 micrometers of bit length), record linear-velocity:11.4 m/s, playback linear-velocity:6.5 m/s, the value shown in the record power:table 3, and playback power:0.5mW[0112 --] The width of face of a head pulse set width of face of 0.6T and the other pulse to 0.5T using the binary pulse train from which, as for record pulse strategy, the pulse number of nT signal is set to n-1. That is, 2T signal was made into the pulse number 1, 8T signal was made into the pulse number 7, and power between pulses was taken as the above-mentioned playback power.

[0113] A measurement result is shown in Table 3. In addition, the jitter shown in Table 3 is a clock jitter. this clock jitter -- a regenerative signal -- a time interval analyzer (YOKOGAWA ELECTRIC CORP. make) -- measuring -- "the fluctuation (sigma) of a signal" -- asking -- a detection width of window -- Tw -- carrying out -- sigma/Tw (%)

It was alike and computed more. If a clock jitter is 10% or less, it can be said that it is satisfactory to a signal quality.

[0114]

[Table 3]

表 3				
	記録パワー (mW)	反射率(%)		ジッタ (%)
		未記録部	記録部	
DL-1	3.5	10.7	4.2	9.5
DL-2	7.0	11.3	4.6	9.3

[0115] As shown in Table 3, the reflection factor before record (non-Records Department) is almost equal in both the data layer, and its all are fully as high as 10% or more. Therefore, both the data layer of the output of servo signals, such as a tracking error signal, was fully high. Moreover, both the data layer is a High to Low type, the reflection factor is falling to about 4% at the Records Department, and it has become high [a regenerative-signal output] at about 60% being enough of a modulation factor. Moreover, in case it records on both the data layer, by record pulse strategy's considering as the same thing, and controlling only record power, also in which data layer, a jitter becomes 10% or less, and the good signal quality is acquired.